

10/524590
PCT/JP03/AT359
15 FEB 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

15.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 2 2 6 8 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 2 2 6 8 6]

出 願 人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

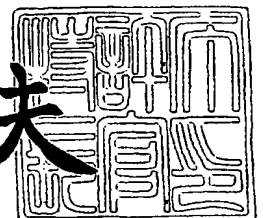


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 7 1 3 (

【書類名】 特許願

【整理番号】 31-3315

【提出日】 平成15年 4月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02B 1/11

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 伊吹 俊太郎

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 松永 直裕

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100105647

【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-237043

【出願日】 平成14年 8月15日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 反射防止フィルム、偏光板、及び画像表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体上に、含フッ素ポリマーを含有する低屈折率層を最外層に有する反射防止フィルムにおいて、該低屈折率層中に、平均粒径が該低屈折率層の厚みの30%以上100%以下にある無機微粒子が少なくとも一種含有されていることを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項2】 前記無機微粒子が中空のシリカ微粒子であり、微粒子の屈折率が1.17～1.40であることを特徴とする請求項1記載の反射防止フィルム。

【請求項3】 前記含フッ素ポリマーが、含フッ素ビニルモノマー重合単位および側鎖に（メタ）アクリロイル基を有する重合単位を含み、主鎖が炭素原子のみからなる共重合体であることを特徴とする請求項1または2に記載の反射防止フィルム。

【請求項4】 請求項1～3に記載の反射防止フィルムが、偏光板における偏光子の2枚の保護フィルムのうちの一方に用いられていることを特徴とする偏光板。

【請求項5】 請求項1～3に記載の反射防止フィルムまたは請求項4に記載の偏光板がディスプレイの最表面に用いられていることを特徴とする画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反射防止フィルム、該反射防止フィルムを用いた偏光板および画像表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

反射防止フィルムは、一般に、陰極管表示装置（CRT）、プラズマディスプレイ（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や液晶表

示装置（LCD）のようなディスプレイ装置において、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減する様ディスプレイの最表面に配置される。

【0003】

このような反射防止フィルムは、一般的には、支持体上に適切な膜厚の、支持体より低屈折率の低屈折率層を形成することにより作製できる。低い反射率を実現するために低屈折率層にはできるだけ屈折率の低い材料が望まれる。また反射防止フィルムはディスプレイの最表面に用いられるため高い耐擦傷性が要求される。厚さ100nm前後の薄膜において、高い耐擦傷性を実現するためには、皮膜自体の強度、および下層への密着性が必要である。

【0004】

材料の屈折率を下げるには、①フッ素原子を導入する、②密度を下げる（空隙を導入する）という手段があるがいずれも皮膜強度や界面の密着性が低下し、耐擦傷性が低下する方向であり、低い屈折率と高い耐傷性の両立は困難な課題であった。

【0005】

ある程度の皮膜強度を高める方法として、特許文献1、2に記載されているようにフッ素含有ゾルゲル膜を用いる方法があるが、①硬化に長時間加熱を要し、製造の負荷が大きい、②鹼化液（アルカリ処理液）耐性が無く、TAC面を鹼化処理する場合に、反射防止フィルム製膜後にできない、などの大きな制約が発生してしまう。

【0006】

一方、特許文献3～5には、含フッ素ポリマー中にポリシロキサン構造を導入することにより皮膜表面の摩擦係数を下げ耐傷性を改良する手段が記載されている。該手段は耐傷性改良に対してある程度有効であるが、本質的な皮膜強度および界面密着性が不足している皮膜に対して該手法のみでは十分な耐傷性が得られない。

【0007】

【特許文献1】

特開2002-265866号公報

【特許文献2】

特開2002-317152号公報

【特許文献3】

特開平11-189621号公報

【特許文献4】

特開平11-228631号公報

【特許文献5】

特開2000-313709号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、十分な反射防止性を有しながら耐傷性の向上した反射防止フィルムを提供することにある。更には、そのような反射防止フィルムを用いた偏光板やディスプレイ装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、鋭意検討の結果、含フッ素ポリマーからなる低屈折率層の厚みに対応した無機微粒子を少なくとも1種類、低屈折率層に用いることにより、層自体の屈折率の上昇を抑えながら、しかも長時間の熱硬化や鹼化処理の制約を受けることなく、皮膜強度を飛躍的に向上できることを見出した。

本発明によれば、下記構成の反射防止フィルム、偏光板、及びディスプレイ装置が提供され、上記目的が達成される。

1. 透明支持体上に、含フッ素ポリマーを含有する低屈折率層を最外層に有する反射防止フィルムにおいて、該低屈折率層中に、平均粒径が該低屈折率層の厚みの30%以上100%以下にある無機微粒子が少なくとも1種含有されていることを特徴とする反射防止フィルム。

2. 透明支持体と低屈折率層の間に、少なくとも一層のハードコート層を有することを特徴とする上記1に記載の反射防止フィルム。

3. 無機微粒子が、シリカ微粒子であることを特徴とする上記1または2に記

載の反射防止フィルム。

4. 低屈折率層中に、さらに、低屈折率層の厚みの25%未満の粒径のシリカ微粒子が少なくとも1種含有されていることを特徴とする上記3に記載の反射防止フィルム。

5. 低屈折率層中に含有されているシリカ微粒子の少なくとも1種が、中空のシリカ微粒子であり、該シリカ微粒子の屈折率が1.17～1.40であることを特徴とする上記3または4に記載の反射防止フィルム。

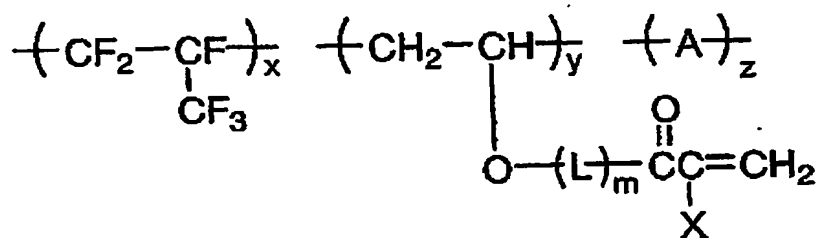
6. 前記含フッ素ポリマーが、含フッ素ビニルモノマー重合単位および側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する重合単位を含み、主鎖が炭素原子のみからなる共重合体(P)であることを特徴とする上記1～5のいずれかに記載の反射防止フィルム。

7. 共重合体(P)が下記一般式1で表されることを特徴とする上記6に記載の反射防止膜。

【0010】

【化1】

一般式1



【0011】

一般式1中、Lは炭素数1～10の連結基を表し、mは0または1を表す。Xは水素原子またはメチル基を表す。Aは任意のビニルモノマーの重合単位を表し、単一成分であっても複数の成分で構成されていてもよい。x、y、zはそれぞれの構成成分のモル%を表し、 $30 \leq x \leq 60$ 、 $5 \leq y \leq 70$ 、 $0 \leq z \leq 65$ を満たす値を表す。

8. 少なくとも1層のハードコート層が光拡散層であり、かつ該光拡散層が、 $0.01 \sim 0.2\%$ の範囲に、ゴニオフォトメーターの散乱光プロファイルの射出角 0° の光強度に対する 30° の散乱光強度を有することを特徴とする上記2～7のいずれかに記載の反射防止フィルム。

9. 透明支持体と低屈折率層の間に、少なくとも一層の高屈折率層を有し、該高屈折率層は二酸化チタンを主成分とし、かつコバルト、アルミニウム、ジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの元素を含有する無機微粒子を含む、屈折率が $1.55 \sim 2.40$ の構成層であることを特徴とする上記1～8のいずれかに記載の反射防止フィルム。

11. 上記1～9に記載の反射防止フィルムを、偏光板における偏光子の2枚の保護フィルムのうちの一方に用いたことを特徴とする偏光板。

12. 偏光子の2枚の保護フィルムのうち、反射防止フィルム以外のフィルムが、光学異方層を含んでなる光学補償層を有する光学補償フィルムであり、該光学異方性層がディスコティック構造単位を有する化合物からなる負の複屈折率を有する層であり、該ディスコティック構造単位の円盤面が該表面保護フィルム面に対して傾いており、かつ該ディスコティック構造単位の円盤面と該表面保護フィルム面とのなす角度が、光学異方層の深さ方法において変化していることを特徴とする上記10に記載の偏光板。

12. 上記1～9に記載の反射防止フィルムまたは上記10または11に記載の偏光板を、ディスプレイの最表面に用いたことを特徴とする画像表示装置。

13. 上記10または11に記載の偏光板を少なくとも1枚有するTN、STN、VA、IPS、またはOCBのモードの透過型、反射型、または半透過型の液晶表示装置。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の一形態として好適な反射防止フィルムの基本的な構成を図面を参照しながら説明する。

図1(a)に模式的に示される断面図は、本発明の反射防止フィルムの一例であり、反射防止フィルム1は、透明支持体2、ハードコート層3、防眩ハード

コート層 4、そして低屈折率層 5 の順序の層構成を有する。防眩性ハードコート層 4 には、マット粒子 6 が分散しており、防眩性ハードコート層 4 のマット粒子 6 以外の部分の素材の屈折率は 1.50～2.00 の範囲にあることが好ましく、低屈折率層 5 の屈折率は 1.35～1.49 の範囲にあることが好ましい。本発明においてはハードコート層は、このように防眩性を有するハードコート層でもよいし、防眩性を有しないハードコート層でもよく、1層でもよいし、複数層、例えば2層～4層で構成されていてもよい。また、ハードコート層は無くてもよい。従って、図1に示したハードコート層3及び防眩性ハードコート層4は必須ではないが、フィルム強度付与のためにこれらのハードコート層のいずれかが塗設されることが好ましい。低屈折率層は最外層に塗設される。

【0013】

図1(b)に模式的に示される断面図は、本発明の反射防止フィルムの一例であり、反射防止フィルム1は、透明支持体2、ハードコート層3、中屈折率層7、高屈折率層8、低屈折率層（最外層）5の順序の層構成を有する。透明支持体2、中屈折率層7、高屈折率層8および低屈折率層5は、以下の関係を満足する屈折率を有する。

高屈折率層の屈折率＞中屈折率層の屈折率＞透明支持体の屈折率＞低屈折率層の屈折率

図1(b)のような層構成では、特開昭59-50401号公報に記載されているように、中屈折率層が下記数式(I)、高屈折率層が下記数式(II)、低屈折率層が下記数式(III)をそれぞれ満足することがより優れた反射防止性能を有する反射防止フィルムを作製できる点で好ましい。

【0014】

数式(I)

$$(h\lambda/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (h\lambda/4) \times 1.3$$

数式(I)中、hは正の整数（一般に1、2または3）であり、 n_1 は中屈折

率層の屈折率であり、そして、 d_1 は中屈折率層の層厚 (nm) である。 λ は可視光線の波長 (nm) であり、380～680 nmの範囲の値である。

数式 (II)

$$(i\lambda/4) \times 0.7 < n_2 d_2 < (i\lambda/4) \times 1.3$$

数式 (II) 中、 i は正の整数 (一般に1、2または3) であり、 n_2 は高屈折率層の屈折率であり、そして、 d_2 は高屈折率層の層厚 (nm) である。 λ は可視光線の波長 (nm) であり、380～680 nmの範囲の値である。

【0015】

数式 (III)

$$(j\lambda/4) \times 0.7 < n_3 d_3 < (j\lambda/4) \times 1.3$$

数式 (III) 中、 j は正の奇数 (一般に1) であり、 n_3 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_3 は低屈折率層の層厚 (nm) である。 λ は可視光線の波長 (nm) であり、380～680 nmの範囲の値である。

【0016】

図1 (b) のような層構成では、中屈折率層が下記数式 (IV)、高屈折率層が下記数式 (V)、低屈折率層が下記数式 (VI) をそれぞれ満足することが、特に好ましい。

ここで、 λ は500 nm、 h は1、 i は2、 j は1である。

数式 (IV)

$$(h\lambda/4) \times 0.80 < n_1 d_1 < (h\lambda/4) \times 1.00$$

数式 (V)

$$(i\lambda/4) \times 0.75 < n_2 d_2 < (i\lambda/4) \times 0.95$$

数式 (VI)

$$(j\lambda/4) \times 0.95 < n_3 d_3 < (j\lambda/4) \times 1.05$$

【0017】

なお、ここで記載した高屈折率、中屈折率、低屈折率とは層相互の相対的な屈折率の高低をいう。また、図1(b)では、高屈折率層を光干渉層として用いており、極めて優れた反射防止性能を有する反射防止フィルムを作製できる。

【0018】

[低屈折率層]

本発明の低屈折率層について以下に説明する。

本発明の反射防止フィルムの低屈折率層の屈折率は、1.20～1.49であり、好ましくは1.30～1.44の範囲にある。

さらに、低屈折率層は下記数式(VII)を満たすことが低反射率化の点で好ましい。

数式(VII)

$$(m/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m/4) \times 1.3$$

式中、mは正の奇数であり、 n_1 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_1 は低屈折率層の膜厚(nm)である。また、 λ は波長であり、500～550nmの範囲の値である。

なお、上記数式(VII)を満たすとは、上記波長の範囲において数式(VII)を満たすm(正の奇数、通常1である)が存在することを意味している。

【0019】

本発明の低屈折率層を形成する素材について以下に説明する。

本発明の低屈折率層には、低屈折率バインダーとして、含フッ素ポリマーを含む。フッ素ポリマーとしては動摩擦係数0.03～0.15、水に対する接触角90～120°の熱または電離放射線により架橋する含フッ素ポリマーが好ましい。前述したように本発明の低屈折率層には膜強度向上のための無機フィラーを用いることもできる。

【0020】

低屈折率層に用いられる含フッ素ポリマーとしてはパーフルオロアルキル基含有シラン化合物(例えば(ヘプタデカフルオロ-1,1,2,2-テトラヒドロデシル)トリエトキシシラン)の加水分解、脱水縮合物の他、含フッ素モノマー単位と架橋反応性付与のための構成単位を構成成分とする含フッ素共重合体が挙

げられる。

【0021】

含フッ素モノマー単位的具体例としては、例えばフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、パーフルオロオクチルエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール等）、（メタ）アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類（例えばビスコート6 FM（大阪有機化製）やM-2020（ダイキン製）等）、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等が挙げられるが、好ましくはパーフルオロオレフィン類であり、屈折率、溶解性、透明性、入手性等の観点から特に好ましくはヘキサフルオロプロピレンである。

【0022】

架橋反応性付与のための構成単位としてはグリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルビニルエーテルのように分子内にあらかじめ自己架橋性官能基を有するモノマーの重合によって得られる構成単位、カルボキシル基やヒドロキシ基、アミノ基、スルホ基等を有するモノマー（例えば（メタ）アクリル酸、メチロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリルアクリレート、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、マレイン酸、クロトン酸等）の重合によって得られる構成単位、これらの構成単位に高分子反応によって（メタ）アクリルロイル基等の架橋反応性基を導入した構成単位（例えばヒドロキシ基に対してアクリル酸クロリドを作用させる等の手法で導入できる）が挙げられる。

【0023】

また上記含フッ素モノマー単位、架橋反応性付与のための構成単位以外に溶剤への溶解性、皮膜の透明性等の観点から適宜フッ素原子を含有しないモノマーを共重合することもできる。併用可能なモノマー単位には特に限定はなく、例えばオレフィン類（エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（メタ

クリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等)、スチレン誘導体(スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等)、ビニルエーテル類(メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等)、ビニルエステル類(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等)、アクリルアミド類(N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等)、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

【0024】

上記のポリマーに対しては特開平10-25388号および特開平10-147739号各公報に記載のごとく適宜硬化剤を併用しても良い。

【0025】

本発明で特に有用な含フッ素ポリマーは、パーフルオロオレフィンとビニルエーテル類またはビニルエステル類のランダム共重合体である。特に単独で架橋反応可能な基((メタ)アクリロイル基等のラジカル反応性基、エポキシ基、オキセタニル基等の開環重合性基等)を有していることが好ましい。これらの架橋反応性基含有重合単位はポリマーの全重合単位の5~70mol%を占めていることが好ましく、特に好ましくは30~60mol%を占めていることである。

【0026】

本発明に用いられる共重合体の好ましい形態として前記一般式1のものが挙げられる。

一般式1中、Lは炭素数1~10の連結基を表し、より好ましくは炭素数1~6の連結基であり、特に好ましくは2~4の連結基であり、直鎖であっても分岐構造を有していてもよく、環構造を有していてもよく、O、N、Sから選ばれるヘテロ原子を有していても良い。

好ましい例としては、 $^{*}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-^{**}$ 、 $^{*}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-^{**}$ 、 $^{*}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-^{**}$ 、 $^{*}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-^{**}$ 、 $^{*}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-^{**}$ 、 $^{*}-\text{CONH}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-^{**}$ 、 $^{*}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{O}-^{**}$ 、 $^{*}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_3-\text{O}-^{**}$ (*はポリマー主鎖側の連結部位を表し、**は(メタ)アクリロイル基側の連結部位を表す。)等が挙げられる。mは0または1を表わす。

【0027】

一般式1中、Xは水素原子またはメチル基を表す。硬化反応性の観点から、より好ましくは水素原子である。

【0028】

一般式1中、Aは任意のビニルモノマーから導かれる繰返し単位を表わし、ヘキサフルオロプロピレンと共重合可能な単量体の構成成分であれば特に制限はなく、基材への密着性、ポリマーのT_g（皮膜硬度に寄与する）、溶剤への溶解性、透明性、滑り性、防塵・防汚性等種々の観点から適宜選択することができ、目的に応じて単一あるいは複数のビニルモノマーによって構成されていても良い。

【0029】

好ましい例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、グリシジルビニルエーテル、アリルビニルエーテル等のビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジルメタアクリレート、アリル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等の（メタ）アクリレート類、スチレン、*p*-ヒドロキシメチルスチレン等のスチレン誘導体、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸およびその誘導体等を挙げることができるが、より好ましくはビニルエーテル誘導体、ビニルエステル誘導体であり、特に好ましくはビニルエーテル誘導体である。

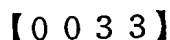
【0030】

x、y、zはそれぞれの構成成分のモル%を表わし、 $30 \leq x \leq 60$ 、 $5 \leq y \leq 70$ 、 $0 \leq z \leq 65$ を満たす値を表す。好ましくは、 $35 \leq x \leq 55$ 、 $30 \leq y \leq 60$ 、 $0 \leq z \leq 20$ の場合であり、特に好ましくは $40 \leq x \leq 55$ 、 $40 \leq y \leq 55$ 、 $0 \leq z \leq 10$ の場合である。

【0031】

本発明に用いられる共重合体の特に好ましい形態として一般式2が挙げられる

一般式 2



n は $2 \leq n \leq 10$ の整数を表し、 $2 \leq n \leq 6$ であることが好ましく、 $2 \leq n \leq 4$ であることが特に好ましい。

Bは任意のビニルモノマーから導かれる繰返し単位を単位を表わし、単一組成であっても複数の組成によって構成されていても良い。例としては、前記一般式1におけるAの例として説明したものが当てはまる。

Z1およびZ2はそれぞれの繰返し単位のmol%を表わし、 $0 \leq z_1 \leq 65$ 、 $0 \leq z_2 \leq 65$ を満たす値を表す。それぞれ $0 \leq z_1 \leq 30$ 、 $0 \leq z_2 \leq 10$ であることが好ましく、 $0 \leq z_1 \leq 10$ 、 $0 \leq z_2 \leq 5$ であることが特に好ましい。

【 0 0 3 4 】

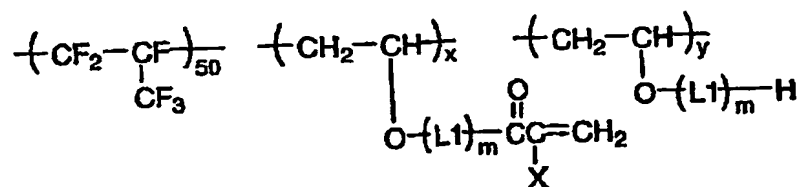
一般式 1 又は 2 で表される共重合体は、例えば、ヘキサフルオロプロピレン成分とヒドロキシアルキルビニルエーテル成分とを含んでなる共重合体に前記のいずれかの手法により（メタ）アクリロイル基を導入することにより合成できる。


【 0 0 3 5 】

以下に本発明で有用な共重合体の好ましい例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 3 6 】

【化3】

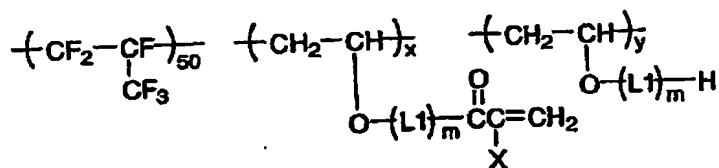


	x	y	m	L1	X
P-1	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ O-*	H
P-2	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ O-*	CH ₃
P-3	45	5	1	*-CH ₂ CH ₂ O-*	H
P-4	40	10	1	*-CH ₂ CH ₂ O-*	H
P-5	30	20	1	*-CH ₂ CH ₂ O-*	H
P-6	20	30	1	*-CH ₂ CH ₂ O-*	H
P-7	50	0	0	—	H
P-8	50	0	1	*-C ₄ H ₈ O-*	H
P-9	50	0	1	*-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -O-*	H
P-10	50	0	1	*-  -O-*	H

* はポリマー主鎖側、** は(メタ)アクリロイル基側を表す

【0037】

【化4】

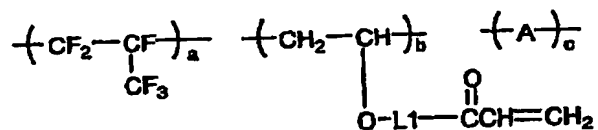




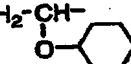
	x	y	m	L1	X
P-11	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ NH-**	H
P-12	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ OC(=O)NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-**	H
P-13	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ OC(=O)NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-**	CH ₃
P-14	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OC(=O)NHCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-**	CH ₃
P-15	50	0	1	*-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-**	H
P-16	50	0	1	*-CH ₂ CH(OH)CH ₂ O-**	H
P-17	50	0	1	*-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ -CH(OH)CH ₂ O-**	H
P-18	50	0	1	*-CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ O-**	CH ₃
P-19	50	0	1	*-CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ O-**	CH ₃
P-20	40	10	1	*-CH ₂ CH ₂ O-**	CH ₃

* はポリマー主鎖側、** は (メタ) アクリロイル基側を表す

【0038】

【化5】



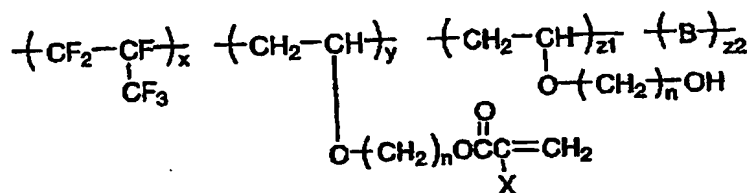
	a	b	c	L1	A
P-21	55	45	0	*-CH ₂ CH ₂ O-*	—
P-22	45	55	0	*-CH ₂ CH ₂ O-*	—
P-23	50	45	5	*-CH ₂ CH ₂ OCNHCH ₂ CH ₂ CH ₂ O-*	-CH ₂ -CH- OCH ₂ CH ₂ OH
P-24	50	45	5	*-CH ₂ CH(OH)-CH ₂ O-*	-CH ₂ -CH- O-CH ₂ - 
P-25	50	45	5	*-CH ₂ CH(OH)-CH ₂ O-*	-CH ₂ -CH- O-CH ₂ - 
P-26	50	40	10	*-CH ₂ CH ₂ O-*	-CH ₂ -CH- OCH ₂ CH ₃
P-27	50	40	10	*-CH ₂ CH ₂ O-*	-CH ₂ -CH- O- 
P-28	50	40	10	*-CH ₂ CH ₂ O-*	-CH(CH ₃)-CH- COOH

* はポリマー主鎖側、

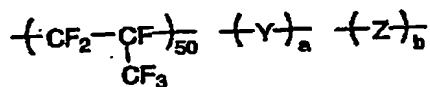
** は アクリロイル基側を表す

【0039】

【化6】



	x	y	z1	z2	n	X	B
P-29	50	40	5	5	2	H	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{CH}} -$
P-30	50	35	5	10	2	H	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{O} - \text{C}(\text{CH}_3)_3}{\text{CH}} -$
P-31	40	40	10	10	4	CH ₃	$-\text{CH}_2 - \underset{\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} -$



	a	b	Y	Z
P-32	45	5	$-\underset{\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCC}(=\text{CH}_2)_{\text{CH}_3}}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} -$	$-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} -$
P-33	40	10	$-\underset{\text{CO}_2\text{H}}{\text{CH}_2} - \underset{\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OCC}(=\text{CH}_2)}{\text{CH}} -$	$-\underset{\text{O}=\text{C}}{\text{CH}} - \underset{\text{O}=\text{C}}{\text{CH}} -$

【0040】

【化7】

$$\begin{array}{c} \left(\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{Rf} \end{array}}{\text{CH}} \right)_x \quad \left(\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{L}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}}{\text{CH}} \right)_y \quad \left(\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{L}-\text{H} \end{array}}{\text{CH}} \right)_z \end{array}$$

	x	y	z	Rf	L
P-34	60	40	0	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}\text{H}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$
P-35	60	30	10	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$
P-36	40	60	0	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{12}\text{H}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$

$$\begin{array}{c} \left(\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{Rf} \end{array}}{\text{CH}} \right)_x \quad \left(\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} | \\ \text{O}(\text{CH}_2)_n\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}}{\text{CH}} \right)_y \quad \left(\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} | \\ \text{O}(\text{CH}_2)_n\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}}{\text{CH}} \right)_z \end{array}$$

	x	y	z	n	Rf
P-37	50	50	0	2	$-\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$
P-38	40	55	5	2	$-\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$
P-39	30	70	0	4	$-\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}\text{H}$
P-40	60	40	0	2	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{16}\text{H}$

【0041】

本発明に用いられる共重合体の合成は、種々の重合方法、例えば溶液重合、沈澱重合、懸濁重合、沈殿重合、塊状重合、乳化重合によって水酸基含有重合体等の前駆体を合成した後、前記高分子反応によって（メタ）アクリロイル基を導入することにより行なうことができる。重合反応は回分式、半連続式、連続式等の公知の操作で行なうことができる。

【0042】

重合の開始方法はラジカル開始剤を用いる方法、光または放射線を照射する方法等がある。これらの重合方法、重合の開始方法は、例えば鶴田禎二「高分子合

成方法」改定版（日刊工業新聞社刊、1971）や大津隆行、木下雅悦共著「高分子合成の実験法」化学同人、昭和47年刊、124～154頁に記載されている。

【0043】

上記重合方法のうち、特にラジカル開始剤を用いた溶液重合法が好ましい。溶液重合法で用いられる溶剤は、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールのような種々の有機溶剤の単独あるいは2種以上の混合物でも良いし、水との混合溶媒としても良い。

【0044】

重合温度は生成するポリマーの分子量、開始剤の種類などに関連して設定する必要があり0℃以下から100℃以上まで可能であるが、50～100℃の範囲で重合を行なうことが好ましい。

【0045】

反応圧力は、適宜選定可能であるが、通常は、1～100kg/cm²、特に、1～30kg/cm²程度が望ましい。反応時間は、5～30時間程度である。

【0046】

得られたポリマーの再沈殿溶媒としては、イソプロパノール、ヘキサン、メタノール等が好ましい。

【0047】

次に本発明の低屈折率層中に、少なくとも一種類以上含有される無機微粒子について、以下に記載する。

無機微粒子の塗設量は、1mg/m²～100mg/m²が好ましく、より好ましくは5mg/m²～80mg/m²、更に好ましくは10mg/m²～60mg/m²である。少なすぎると、耐擦傷性の改良効果が減り、多すぎると、低屈折率層表面に微細な凹凸ができ、黒の締まりなどの外観や積分反射率が悪化する。

該無機微粒子は、低屈折率層に含有させることから、低屈折率であることが望ましい。例えば、フッ化マグネシウムやシリカの微粒子が挙げられる。特に、屈折率、分散安定性、コストの点で、シリカ微粒子が好ましい。シリカ微粒子の平均粒径は、低屈折率層の厚みの30%以上100%以下が好ましく、より好ましくは35%以上80%以下、更に好ましくは40%以上60%以下である。即ち、低屈折率層の厚みが100nmであれば、シリカ微粒子の粒径は30nm以上100nm以下が好ましく、より好ましくは35nm以上80nm以下、更に好ましくは、40nm以上60nm以下である。

シリカ微粒子の粒径が小さすぎると、耐擦傷性の改良効果が少なくなり、大きすぎると低屈折率層表面に微細な凹凸ができ、黒の締まりといった外観、積分反射率が悪化する。シリカ微粒子は、結晶質でも、アモルファスのいずれでも良く、また単分散粒子でも、所定の粒径を満たすならば凝集粒子でも構わない。形状は、球径が最も好ましいが、不定形であっても問題無い。以上シリカ微粒子について述べたことは、他の無機粒子についても適用される。

ここで、無機微粒子の平均粒径はコールターカウンターにより測定される。

【0048】

低屈折率層の屈折率上昇をより一層少なくするために、中空のシリカ微粒子を用いることが好ましく、該中空シリカ微粒子は屈折率が1.17~1.40、より好ましくは1.17~1.35、さらに好ましくは1.17~1.30である。ここでの屈折率は粒子全体として屈折率を表し、中空シリカ粒子を形成している外殻のシリカのみの屈折率を表すものではない。この時、粒子内の空腔の半径をa、粒子外殻の半径をbとすると、下記数式(VIII)で表される空隙率xは

(数式VIII)

$$x = (4\pi a^3 / 3) / (4\pi b^3 / 3) \times 100$$

好ましくは10~60%、さらに好ましくは20~60%、最も好ましくは30~60%である。

中空のシリカ粒子をより低屈折率に、より空隙率を大きくしようとする、外殻の厚みが薄くなり、粒子の強度としては弱くなるため、耐擦傷性の観点から1.17未満の低屈折率の粒子は成り立たない。

なお、これら中空シリカ粒子の屈折率はアッペ屈折率計（アタゴ（株）製）にて測定をおこなった。

【0049】

また、平均粒径が低屈折率層の厚みの25%未満であるシリカ微粒子（「小サイズ粒径のシリカ微粒子」と称す）の少なくとも1種を上記の粒径のシリカ微粒子（「大サイズ粒径のシリカ微粒子」と称す）と併用することが好ましい。

小サイズ粒径のシリカ微粒子は、大サイズ粒径のシリカ微粒子同士の間隙に存在することができるため、大サイズ粒径のシリカ微粒子の保持剤として寄与することができる。

小サイズ粒径のシリカ微粒子の平均粒径は、低屈折率層が100nmの場合、1nm以上20nm以下が好ましく、5nm以上15nm以下が更に好ましく、10nm以上15nm以下が特に好ましい。このようなシリカ微粒子を用いると、原料コストおよび保持剤効果の点で好ましい。

【0050】

シリカ微粒子は、分散液中あるいは塗布液中で、分散安定化を図るために、あるいはバインダー成分との親和性、結合性を高めるために、プラズマ放電処理やコロナ放電処理のような物理的表面処理、界面活性剤やカップリング剤等による化学的表面処理がなされていても良い。カップリング剤の使用が特に好ましい。カップリング剤としては、アルコキシメタル化合物（例、チタンカップリング剤、シランカップリング剤）が好ましく用いられる。なかでも、シランカップリング処理が特に有効である。

上記カップリング剤は、低屈折率層の無機フィラーの表面処理剤として該層塗布液調製以前にあらかじめ表面処理を施すために用いられるが、該層塗布液調製時にさらに添加剤として添加して該層に含有させることが好ましい。

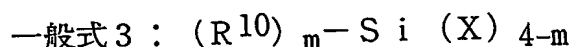
シリカ微粒子は、表面処理前に、媒体中に予め分散されていることが、表面処理の負荷軽減のために好ましい。

【0051】

本発明の反射防止フィルムを構成するハードコート層と低屈折率層のうちの少なくとも1層は、その層を形成する塗布液中にオルガノシラン化合物および/ま

たはその加水分解物および/またはその部分縮合物、いわゆるゾル成分（以降このように称する）を含有することが耐擦傷性の点で好ましい。特に低屈折率層は反射防止能と耐擦傷性を両立させるために、オルガノシラン化合物、その加水分解物および/またはその部分縮合物を含有することが好ましく、ハードコート層はオルガノシラン化合物、その加水分解物および/またはその部分縮合物のいずれか、もしくは混合物を含有することが好ましい。このゾル成分は、塗布液を塗布後、乾燥、加熱工程で縮合して硬化物を形成し上記層のバインダーとなる。また、該硬化物が重合性不飽和結合を有する場合、活性光線の照射により3次元構造を有するバインダーが形成される。

オルガノシラン化合物は、下記一般式3で表されるものが好ましい。



上記一般式3において、 R^{10} は置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。アルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ヘキシル、デシル、ヘキサデシル等が挙げられる。アルキル基として好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは1～6のものである。アリール基としてはフェニル、ナフチル等が挙げられ、好ましくはフェニル基である。

X は、水酸基または加水分解可能な基を表し、例えばアルコキシ基（炭素数1～5のアルコキシ基が好ましい。例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられる）、ハロゲン原子（例えばCl、Br、I等）、及び R^2COO （ R^2 は水素原子または炭素数1～5のアルキル基が好ましい。例えば CH_3COO 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ 等が挙げられる）で表される基が挙げられ、好ましくはアルコキシ基であり、特に好ましくはメトキシ基またはエトキシ基である。

m は1～3の整数を表し、好ましくは1または2であり、特に好ましくは1である。

【0052】

R^{10} あるいは X が複数存在するとき、複数の R^{10} あるいは X はそれぞれ同じであつても異なつていても良い。

R^{10} に含まれる置換基としては特に制限はないが、ハロゲン原子（フッ素、塩

素、臭素等)、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アルキル基(メチル、エチル、i-プロピル、プロピル、t-ブチル等)、アリール基(フェニル、ナフチル等)、芳香族ヘテロ環基(フリル、ピラゾリル、ピリジル等)、アルコキシ基(メトキシ、エトキシ、i-プロポキシ、ヘキシルオキシ等)、アリールオキシ(フェノキシ等)、アルキルチオ基(メチルチオ、エチルチオ等)、アリールチオ基(フェニルチオ等)、アルケニル基(ビニル、1-プロペニル等)、アシルオキシ基(アセトキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ等)、アルコキシカルボニル基(メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基(フェノキシカルボニル等)、カルバモイル基(カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N-メチル-N-オクチルカルバモイル等)、アシルアミノ基(アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、アクリルアミノ、メタクリルアミノ等)等が挙げられ、これら置換基は更に置換されていても良い。

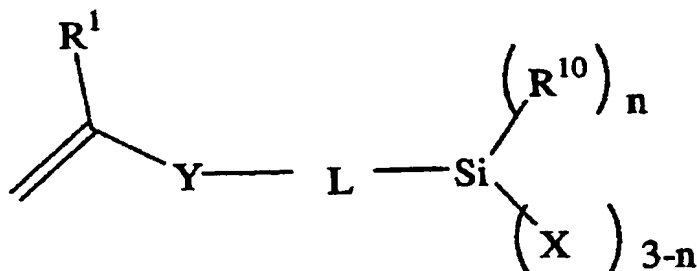
【0053】

R¹⁰が複数ある場合は、少なくとも一つが置換アルキル基もしくは置換アリール基であることが好ましく、中でも、下記一般式4で表されるビニル重合性の置換基を有するオルガノシラン化合物が好ましい。

一般式4

【0054】

【化8】



【0055】

上記一般式4において、R¹は水素原子、メチル基、メトキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、フッ素原子、または塩素原子を表す。アルコキシカル

ボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる。水素原子、メチル基、メトキシ基、メトキシカルボニル基、シアノ基、フッ素原子、および塩素原子が好ましく、水素原子、メチル基、メトキシカルボニル基、フッ素原子、および塩素原子が更に好ましく、水素原子およびメチル基が特に好ましい。

Yは単結合もしくは $^*-COO-^{**}$ 、 $^*-CONH-^{**}$ 又は $^*-O-^{**}$ を表し、単結合、 $^*-COO-^{**}$ および $^*-CONH-^{**}$ が好ましく、単結合および $^*-COO-^{**}$ が更に好ましく、 $^*-COO-^{**}$ が特に好ましい。 * は $=C(R^1)-$ に結合する位置を、 ** はLに結合する位置を表す。

【0056】

Lは2価の連結鎖を表す。具体的には、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、内部に連結基（例えば、エーテル、エステル、アミドなど）を有する置換もしくは無置換のアルキレン基、内部に連結基を有する置換もしくは無置換のアリーレン基が挙げられ、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアリーレン基、内部に連結基を有するアルキレン基が好ましく、無置換のアルキレン基、無置換のアリーレン基、内部にエーテルあるいはエステル連結基を有するアルキレン基が更に好ましく、無置換のアルキレン基、内部にエーテルあるいはエステル連結基を有するアルキレン基が特に好ましい。置換基は、ハロゲン、水酸基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アルキル基、アリール基等が挙げられ、これら置換基は更に置換されていても良い。

【0057】

nは0または1を表す。Xが複数存在するとき、複数のXはそれぞれ同じであっても異なっても良い。nとして好ましくは0である。

R¹⁰は一般式3と同義であり、置換もしくは無置換のアルキル基、無置換のアリール基が好ましく、無置換のアルキル基、無置換のアリール基が更に好ましい。

Xは一般式3と同義であり、ハロゲン原子、水酸基、無置換のアルコキシ基が好ましく、塩素原子、水酸基、無置換の炭素数1～6のアルコキシ基が更に好ま

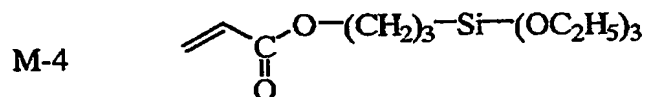
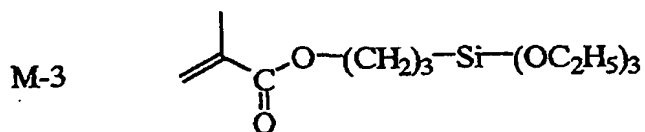
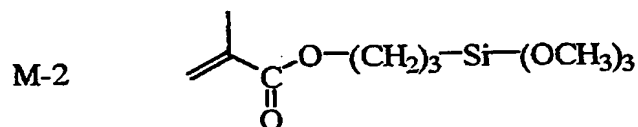
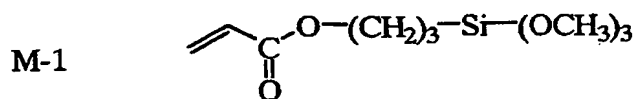
しく、水酸基、炭素数1～3のアルコキシ基が更に好ましく、メトキシ基が特に好ましい。

【0058】

一般式3、一般式4の化合物は2種類以上を併用しても良い。以下に一般式3、一般式4で表される化合物の具体例を示すが、限定されるものではない。

【0059】

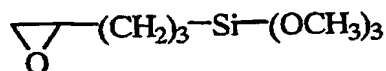
【化9】



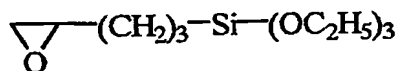
【0060】

【化 1 0】

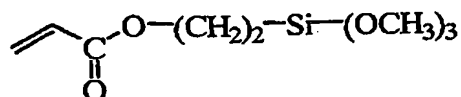
M-5



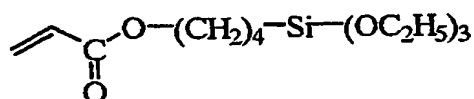
M-6



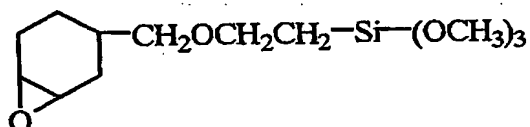
M-7



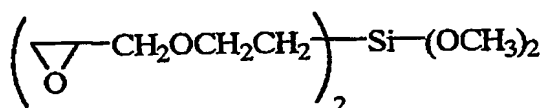
M-8



M-9



M-10



【 0 0 6 1】

これらのうち、(M-1)、(M-2)、および(M-5)が特に好ましい。

【 0 0 6 2】

本発明で用いるオルガノシラン化合物の加水分解物および／または部分縮合物について詳細を説明する。

オルガノシランの加水分解反応および／または縮合反応は、一般に触媒の存在下で行われる。触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸類；シュウ酸、酢酸、ギ酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の有機酸類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機塩基類；トリエチルアミン、ピリジン

等の有機塩基類；トリイソプロポキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウム等の金属アルコキシド類；Zr、Ti又はAlなどの金属を中心金属とする金属キレート化合物等が挙げられる。無機酸では塩酸、硫酸、有機酸では、水中での酸解離定数(pKa値(25℃))が4.5以下のものが好ましく、塩酸、硫酸、水中での酸解離定数が3.0以下の有機酸がより好ましく、塩酸、硫酸、水中での酸解離定数が2.5以下の有機酸が更に好ましく、水中での酸解離定数が2.5以下の有機酸が更に好ましく、メタンスルホン酸、シュウ酸、フタル酸、マロン酸が更に好ましく、シュウ酸が特に好ましい。

【0063】

オルガノシランの加水分解・縮合反応は、無溶媒でも、溶媒中でも行うことができるが成分を均一に混合するために有機溶媒を用いることが好ましく、例えばアルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などが好適である。

溶媒はオルガノシランと触媒を溶解させるものが好ましい。また、有機溶媒が塗布液あるいは塗布液の一部として用いることが工程上好ましく、含フッ素ポリマーなどのその他の素材と混合した場合に、溶解性あるいは分散性を損なわないものが好ましい。

【0064】

このうち、アルコール類としては、例えば1価アルコールまたは2価アルコールを挙げることができ、このうち1価アルコールとしては炭素数1～8の飽和脂肪族アルコールが好ましい。

これらのアルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテルなどを挙げることができる。

【0065】

また、芳香族炭化水素類の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを、エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンなど、ケ

トン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどを、エステル類の具体例としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、炭酸プロピレンなどを挙げることができる。

これらの有機溶媒は、1種単独であるいは2種以上を混合して使用することもできる。該反応における固形分の濃度は特に限定されるものではないが通常1%～90%の範囲であり、好ましくは20%～70%の範囲である。

【0066】

オルガノシランの加水分解性基1モルに対して0.3～2モル、好ましくは0.5～1モルの水を添加し、上記溶媒の存在下あるいは非存在下に、そして触媒の存在下に、25～100℃で、攪拌することにより行われる。

本発明においては、一般式 R^3OH （式中、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基を示す）で表されるアルコールと一般式 $R^4COCH_2COR^5$ （式中、 R^4 は炭素数1～10のアルキル基、 R^5 は炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のアルコキシ基を示す）で表される化合物とを配位子とした、Zr、Ti又はAlから選ばれる金属を中心金属とする少なくとも1種の金属キレート化合物の存在下で、25～100℃で攪拌することにより加水分解を行うことが好ましい。

【0067】

金属キレート化合物は、一般式 R^3OH （式中、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基を示す）で表されるアルコールと $R^4COCH_2COR^5$ （式中、 R^4 は炭素数1～10のアルキル基、 R^5 は炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のアルコキシ基を示す）で表される化合物とを配位子とした、Zr、Ti、Alから選ばれる金属を中心金属とするものであれば特に制限なく好適に用いることができる。この範疇であれば、2種以上の金属キレート化合物を併用しても良い。本発明に用いられる金属キレート化合物は、一般式 $Zr(OR^3)_{p1}(R^4COCHCOR^5)_{p2}$ 、 $Ti(OR^3)_{q1}(R^4COCHCOR^5)_{q2}$ 、および $Al(OR^3)_{r1}(R^4COCHCOR^5)_{r2}$ で表される化合物群から選ばれ、ものが好ましく、前記オルガノシラン化合物の加水分解物および／または部分縮合物の縮合反応を促進する作用をなす。

金属キレート化合物中の R^3 および R^4 は、同一または異なってもよく炭素数1～10のアルキル基、具体的にはエチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、フェニル基などである。また、 R^5 は、前記と同様の炭素数1～10のアルキル基のほか、炭素数1～10のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基などである。また、金属キレート化合物中の p_1 、 p_2 、 q_1 、 q_2 、 r_1 、および r_2 は、それぞれ $p_1 + p_2 = 4$ 、 $q_1 + q_2 = 4$ 、 $r_1 + r_2 = 3$ となる様に決定される整数を表す。

【0068】

これらの金属キレート化合物の具体例としては、トリ-*n*-ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、*n*-ブトキシトリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（*n*-プロピルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；ジイソプロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセテート）チタニウム、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセトン）チタニウムなどのチタニウムキレート化合物；ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、ジイソプロポキシアセチルアセトナートアルミニウム、イソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、イソプロポキシビス（アセチルアセトナート）アルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（アセチルアセトナート）アルミニウム、モノアセチルアセトナート・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物などが挙げられる。

これらの金属キレート化合物のうち好ましいものは、トリ-*n*-ブトキシエチルアセトアセテートジルコニウム、ジイソプロポキシビス（アセチルアセトナート）チタニウム、ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウムである。これらの金属キレート化合

物は、1種単独であるいは2種以上混合して使用することができる。また、これらの金属キレート化合物の部分加水分解物を使用することもできる。

【0069】

金属キレート化合物は、前記オルガノシラン化合物に対し、好ましく0.01～50質量%、より好ましくは0.1～50質量%、さらに好ましくは0.5～10質量%の割合で用いられる。0.01質量%未満では、オルガノシラン化合物の縮合反応が遅く、塗膜の耐久性が悪化するおそれがあり、一方50質量%を超えると、オルガノシラン化合物の加水分解物および／または部分縮合物と金属キレート化合物を含有してなる組成物の保存安定性が悪化するおそれがあり好ましくない。

【0070】

本発明に用いられるハードコート層乃至低屈折率層の塗布液には上記オルガノシラン化合物の加水分解物および／または部分縮合物および金属キレート化合物を含む組成物に加えて、 β -ジケトン化合物および／または β -ケトエステル化合物が添加されることが好ましい。以下にさらに説明する。

【0071】

本発明で使用されるのは、一般式 $R^4-CO-CH_2-CO-R^5$ で表される β -ジケトン化合物および／または β -ケトエステル化合物であり、本発明に用いられる組成物の安定性向上剤として作用するものである。すなわち、前記金属キレート化合物（ジルコニウム、チタニウムおよび／またはアルミニウム化合物）中の金属原子に配位することにより、これらの金属キレート化合物によるオルガノシラン化合物の加水分解物および／または部分縮合物の縮合反応を促進する作用を抑制し、得られる組成物の保存安定性を向上させる作用をなすものと考えられる。 β -ジケトン化合物および／または β -ケトエステル化合物を構成する R^4 および R^5 は、前記金属キレート化合物を構成する R^4 および R^5 と同様である。

【0072】

この β -ジケトン化合物および／または β -ケトエステル化合物の具体例としては、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセト酢酸-n-ブチル、アセト酢

酸-sec-ブチル、アセト酢酸-t-ブチル、2, 4-ヘキサノジオン、2, 4-ヘプタノジオン、3, 5-ヘプタノジオン、2, 4-オクタノジオン、2, 4-ノナノジオン、5-メチル-ヘキサノジオンなどを挙げることができる。これらのうち、アセト酢酸エチルおよびアセチルアセトンが好ましく、特にアセチルアセトンが好ましい。これらの β -ジケトン化合物および/または β -ケトエステル化合物は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することもできる。本発明において β -ジケトン化合物および/または β -ケトエステル化合物は、金属キレート化合物1モルに対し好ましくは2モル以上、より好ましくは3~20モル用いられる。2モル未満では得られる組成物の保存安定性に劣るおそれがあり好ましいものではない。

【0073】

上記オルガノシラン化合物の加水分解物および/または部分縮合物の含有量は、比較的薄膜である表面層の場合は少なく、厚膜である下層の場合は多いことが好ましい。低屈折率層のような表面層の場合は含有層（添加層）の全固形分の0.1~50質量%が好ましく、0.5~20質量%がより好ましく、1~10質量%が最も好ましい。

低屈折率層以外の層への添加量は、含有層（添加層）の全固形分の0.001~50質量%が好ましく、0.01~20質量%がより好ましく、0.05~10質量%が更に好ましく、0.1~5質量%が特に好ましい。

本発明においてはまず前記オルガノシラン化合物の加水分解物および/または部分縮合物および金属キレート化合物を含有する組成物を調製し、これに β -ジケトン化合物および/または β -ケトエステル化合物を添加した液をハードコート層もしくは低屈折率層の少なくとも1層の塗布液に含有せしめて塗設することが好ましい。

【0074】

低屈折率層における、含フッ素ポリマーに対するオルガノシランのゾル成分の使用量は、5~100質量%が好ましく、5~40質量%がより好ましく、8~35質量%が更に好ましく、10~30質量%が特に好ましい。使用量が少ないと本発明の効果が得にくく、使用量が多すぎると屈折率が増加したり、膜の形状

・面状が悪化したりするので好ましくない。

【0075】

本発明の反射防止フィルムは、透明支持体上の各層に無機フィラーを添加することが好ましい。各層に添加する無機フィラーはそれぞれ同じでも異なっても良く、各層の屈折率、膜強度、膜厚、塗布性などの必要性能に応じて、種類、添加量、は適宜調節されることが好ましい。

既に述べたように、低屈折率層に用いる無機フィラーには、シリカ微粒子が含まれていることが好ましい。

【0076】

本発明に使用する上記無機フィラーの形状は、特に制限されるものではなく、例えば、球状、板状、繊維状、棒状、不定形、中空等のいずれも好ましく用いられるが、球状であると分散性がよく、より好ましい。また、上記無機フィラーの種類についても特に制限されるものではないが、非晶質のものが好ましく用いられ、金属の酸化物、窒化物、硫化物またはハロゲン化物からなるものが好ましく、金属酸化物が特に好ましい。金属原子としては、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Zn、Fe、Cu、Ti、Sn、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Ta、Ag、Si、B、Bi、Mo、Ce、Cd、Be、Pb、ZrおよびNi等が挙げられる。無機フィラーの平均粒子径は、透明な硬化膜を得るためには、 $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の範囲内の値とするのが好ましく、より好ましくは $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.001 \sim 0.06 \mu\text{m}$ である。ここで、粒子の平均粒径はコールターカウンターにより測定される。

本発明における無機フィラーの使用方法は特に制限されるものではないが、例えば、乾燥状態で使用することができるし、あるいは水もしくは有機溶媒に分散した状態で使用することもできる。

【0077】

本発明において、無機フィラーの凝集、沈降を抑制する目的で、各層を形成するための塗布液に分散安定化剤を併用することも好ましい。分散安定化剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体、ポリアミド、リン酸エステル、ポリエーテル、界面活性剤および、シランカップリング

剤、チタンカップリング剤等を使用することができる。特にシランカップリング剤が硬化後の皮膜が強いため好ましい。分散安定化剤としてのシランカップリング剤の添加量は特に制限されるものではないが、例えば、無機フィラー 1 0 0 質量部に対して、1 質量部以上の値とするのが好ましい。また、分散安定化剤の添加方法も特に制限されるものではないが、予め加水分解したものを添加することもできるし、あるいは、分散安定化剤であるシランカップリング剤と無機フィラーとを混合後、さらに加水分解および縮合する方法を採ることができるが、後者の方がより好ましい。

各層に適する無機フィラーについてはそれぞれ後述する。

【 0 0 7 8 】

本発明の低屈折率層形成組成物は、通常、液の形態をとり前記共重合体を必須の構成成分とし、必要に応じて各種添加剤およびラジカル重合開始剤を適当な溶剤に溶解して作製される。この際固形分の濃度は、用途に応じて適宜選択されるが一般的には 0 . 0 1 ~ 6 0 質量%程度であり、好ましくは 0 . 5 ~ 5 0 質量%、特に好ましくは 1 % ~ 2 0 質量%程度である。

【 0 0 7 9 】

前記したとおり、低屈折率層の皮膜硬度の観点からは硬化剤等の添加剤を添加することは必ずしも有利ではないが、高屈折率層との界面密着性等の観点から、多官能（メタ）アクリレート化合物、多官能エポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、アミノプラスト、多塩基酸またはその無水物等の硬化剤、あるいはシリカ等の無機微粒子を少量添加することもできる。これらを添加する場合には低屈折率層皮膜の全固形分に対して 0 ~ 3 0 質量%の範囲であることが好ましく、0 ~ 2 0 質量%の範囲であることがより好ましく、0 ~ 1 0 質量%の範囲であることが特に好ましい。

【 0 0 8 0 】

防汚性、耐水性、耐薬品性、滑り性等の特性を付与する目的で、公知のシリコン系あるいはフッ素系の防汚剤、滑り剤等を適宜添加することもできる。これらの添加剤を添加する場合には低 n 層全固形分の 0 . 0 1 ~ 2 0 質量%の範囲で添加されることが好ましく、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 1 0 質量%の範囲で添加

される場合であり、特に好ましくは0.1～5質量%の場合である。

【0081】

シリコン系化合物の好ましい例としてはジメチルシリルオキシ単位を繰り返し単位として複数個含む化合物鎖の末端および／または側鎖に置換基を有するものが挙げられる。ジメチルシリルオキシを繰り返し単位として含む化合物鎖中にはジメチルシリルオキシ以外の構造単位を含んでもよい。置換基は同一であっても異なっても良く、複数個あることが好ましい。好ましい置換基の例としてはアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリール基、シンナモイル基、エポキシ基、オキセタニル基、水酸基、フルオロアルキル基、ポリオキシアルキレン基、カルボキシル基、アミノ基などを含む基が挙げられる。分子量に特に制限はないが、10万以下であることが好ましく、5万以下であることが特に好ましく、3000～30000であることが最も好ましい。シリコン系化合物のシリコン原子含有量には特に制限はないが18.0質量%以上であることが好ましく、25.0～37.8質量%であることが特に好ましく、30.0～37.0質量%であることが最も好ましい。好ましいシリコン系化合物の例として信越化学(株)製、X-22-174DX、X-22-2426、X-22-164B、X22-164C、X-22-170DX、X-22-176D、X-22-1821(以上商品名)やチッソ(株)製、FM-0725、FM-7725、DMS-U22、RMS-033、RMS-083、UMS-182(以上商品名)などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0082】

フッ素系化合物としては、フルオロアルキル基を有する化合物が好ましい。該フルオロアルキル基は炭素数1～20であることが好ましく、より好ましくは1～10であり、直鎖(例えば $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$ 等)であっても、分岐構造(例えば $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ 等)であっても、脂環式構造(好ましくは5員環または6員環、例えばパーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロペンチル基またはこれらで置換されたアルキル基等)であっても良く、エーテル結合を有していても良い(例えば $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_4\text{F}_8\text{H}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 等)。該フルオロアルキル基は同

一分子中に複数含まれていてもよい。

フッ素系化合物は、さらに低屈折率層皮膜との結合形成あるいは相溶性に寄与する置換基を有していることが好ましい。該置換基は同一であっても異なっても良く、複数個あることが好ましい。好ましい置換基の例としてはアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリール基、シンナモイル基、エポキシ基、オキセタニル基、水酸基、ポリオキシアルキレン基、カルボキシル基、アミノ基などが挙げられる。フッ素系化合物はフッ素原子を含まない化合物とのポリマーであってもオリゴマーであってもよく、分子量に特に制限はない。フッ素系化合物のフッ素原子含有量には特に制限は無いが20質量%以上であることが好ましく、30～70質量%であることが特に好ましく、40～70質量%であることが最も好ましい。好ましいフッ素系化合物の例としてはダイキン化学工業（株）製、R-2020、M-2020、R-3833、M-3833(以上商品名)、大日本インキ（株）製、メガファックF-171、F-172、F-179A、ディフェンサMCF-300(以上商品名)などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0083】

防塵性、帯電防止等の特性を付与する目的で、公知のカチオン系界面活性剤あるいはポリオキシアルキレン系化合物のような防塵剤、帯電防止剤等を適宜添加することもできる。これら防塵剤、帯電防止剤は前述したシリコン系化合物やフッ素系化合物にその構造単位が機能の一部として含まれていてもよい。これらを添加剤として添加する場合には低n層全固形分の0.01～20質量%の範囲で添加されることが好ましく、より好ましくは0.05～10質量%の範囲で添加される場合であり、特に好ましくは0.1～5質量%の場合である。好ましい化合物の例としては大日本インキ（株）製、メガファックF-150(商品名)、東レダウコーニング（株）製、SH-3748(商品名)などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0084】

本発明の防眩性ハードコート層について以下に説明する。

防眩性ハードコート層は、ハードコート性を付与するためのバインダー、防眩性を付与するためのマツト粒子、および高屈折率化、架橋収縮防止、高強度化の

ための無機フィラー、から形成される。

バインダーとしては、飽和炭化水素鎖またはポリエーテル鎖を主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素鎖を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。また、バインダーポリマーは架橋構造を有することが好ましい。

飽和炭化水素鎖を主鎖として有するバインダーポリマーとしては、エチレン性不飽和モノマーの重合体が好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有し、かつ架橋構造を有するバインダーポリマーとしては、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの（共）重合体が好ましい。

高屈折率にするには、このモノマーの構造中に芳香族環や、フッ素以外のハロゲン原子、硫黄原子、リン原子、及び窒素原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含むことが好ましい。

【0085】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-シクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1, 2, 3-シクロヘキサントトラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート）、ビニルベンゼンおよびその誘導体（例、1, 4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1, 4-ジビニルシクロヘキサノン）、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミドが挙げられる。上記モノマーは2種以上併用してもよい。

【0086】

高屈折率モノマーの具体例としては、ビス（4-メタクリロイルチオフェニル

) スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が挙げられる。これらのモノマーも2種以上併用してもよい。

【0087】

これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合は、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

従って、エチレン性不飽和基を有するモノマー、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤、マツト粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して反射防止フィルムを形成することができる。

【0088】

光ラジカル重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2,3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類が挙げられる。アセトフェノン類の例には、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-4-メチルチオ-2-モルフォリノプロピオフェノンおよび2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノンが含まれる。ベンゾイン類の例には、ベンゾインベンゼンスルホン酸エステル、ベンゾイントルエンスルホン酸エステル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテルが含まれる。ベンゾフェノン類の例には、ベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノンおよびp-クロロベンゾフェノンが含まれる。ホスフィンオキシド類の例には、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドが含まれる。

最新UV硬化技術(P. 159, 発行人; 高薄一弘, 発行所; (株)技術情報協会, 1991年発行)にも種々の例が記載されており本発明に有用である。

市販の光開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、日本チバガイギー（株）製のイルガキュア（651, 184, 907）等が好ましい例として挙げられる。

光重合開始剤は、多官能モノマー100質量部に対して、0.1～15質量部の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは1～10質量部の範囲である。

。

光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の具体例として、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルホスフィン、ミヒラーのケトンおよびチオキサントンを挙げる事ができる。

【0089】

熱ラジカル開始剤としては、有機あるいは無機過酸化物、有機アゾ及びジアゾ化合物等を用いる事ができる。

具体的には、有機過酸化物として過酸化ベンゾイル、過酸化ハロゲンベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過酸化ジブチル、クメンヒドロペルオキシド、ブチルヒドロペルオキシド、無機過酸化物として、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等、アゾ化合物として2-アゾビス-*i*-ソブチロニトリル、2-アゾビス-プロピオニトリル、2-アゾビス-シクロヘキサンジニトリル等、ジアゾ化合物としてジアゾアミノベンゼン、*p*-ニトロベンゼンジアゾニウム等を挙げる事ができる。

【0090】

ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポシキシ化合物の開環重合体が好ましい。多官能エポシキシ化合物の開環重合は、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行う事ができる。

従って、多官能エポシキシ化合物、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤、マツト粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して反射防止フィルムを形成する事ができる。

【0091】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりにまたはそれに加えて、架橋性官能基を有するモノマーを用いてポリマー中に架橋性官能基を導入し

、この架橋性官能基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。

架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応を示すものではなくとも、分解した結果反応性を示すものであってもよい。

これら架橋性官能基を有するバインダーポリマーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

【0092】

防眩性ハードコート層には、防眩性付与の目的で、フィラー粒子より大きく、平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1.5 \sim 7.0 \mu\text{m}$ のマット粒子、例えば無機化合物の粒子または樹脂粒子が含有される。

上記マット粒子の具体例としては、例えばシリカ粒子、 TiO_2 粒子等の無機化合物の粒子；アクリル粒子、架橋アクリル粒子、ポリスチレン粒子、架橋スチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子等の樹脂粒子が好ましく挙げられる。なかでも架橋スチレン粒子、架橋アクリル粒子、シリカ粒子が好ましい。

マット粒子の形状は、真球あるいは不定形のいずれも使用できる。

【0093】

また、粒子径の異なる2種以上のマット粒子を併用して用いてもよい。より大きな粒子径のマット粒子で防眩性を付与し、より小さな粒子径のマット粒子で別の光学特性を付与することが可能である。例えば、 133 n m 以上の高精細ディスプレイに反射防止フィルムを貼り付けた場合に、ギラツキと呼ばれる光学性能上の不具合のないことが要求される。ギラツキは、フィルム表面に存在する凹

凸（防眩性に寄与）により、画素が拡大もしくは縮小され、輝度の均一性を失うことに由来するが、防眩性を付与するマット粒子より小さな粒子径で、バインダーの屈折率と異なるマット粒子を併用することにより大きく改善することができる。

【0094】

さらに、上記マット粒子の粒子径分布としては単分散であることが最も好ましく、各粒子の粒子径は、それぞれ同一に近ければ近いほど良い。例えば平均粒子径よりも20%以上粒子径が大きな粒子を粗大粒子と規定した場合には、この粗大粒子の割合は全粒子数の1%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1%以下であり、さらに好ましくは0.01%以下である。このような粒子径分布を持つマット粒子は通常の合成反応後に、分級によって得られ、分級の回数を上げることやその程度を強くすることにより、より好ましい分布のマット剤を得ることができる。

【0095】

上記マット粒子は、形成された防眩性ハードコート層中のマット粒子量が好ましくは $10 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $100 \sim 700 \text{ mg/m}^2$ となるように防眩性ハードコート層に含有される。

マット粒子の粒度分布はコールターカウンター法により測定し、測定された分布を粒子数分布に換算する。

【0096】

防眩性ハードコート層には、層の屈折率を高めるために、上記のマット粒子に加えて、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなり、平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.06 \mu\text{m}$ 以下である無機フィラーが含有されることが好ましい。

また逆に、マット粒子との屈折率差を大きくするために、高屈折率マット粒子を用いた防眩性ハードコート層では層の屈折率を低目に保つためにケイ素の酸化物を用いることも好ましい。好ましい粒径は前述の無機フィラーと同じである。

防眩性ハードコート層に用いられる無機フィラーの具体例としては、 TiO_2

、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、ITOと SiO_2 等が挙げられる。 TiO_2 および ZrO_2 が高屈折率化の点で特に好ましい。該無機フィラーは表面をシランカップリング処理又はチタンカップリング処理されることも好ましく、フィラー表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。

これらの無機フィラーの添加量は、防眩性ハードコート層の全質量の10～90%であることが好ましく、より好ましくは20～80%であり、特に好ましくは30～75%である。

なお、このようなフィラーは、粒径が光の波長よりも十分小さいために散乱が生じず、バインダーポリマーに該フィラーが分散した分散体は光学的に均一な物質として振舞う。

【0097】

本発明の防眩性ハードコート層のバインダーおよび無機フィラーの混合物のバルクの屈折率は、1.48～2.00であることが好ましく、より好ましくは1.50～1.80である。屈折率を上記範囲とするには、バインダー及び無機フィラーの種類及び量割合を適宜選択すればよい。どのように選択するかは、予め実験的に容易に知ることができる。

【0098】

本発明の防眩性ハードコート層は、特に塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状均一性を確保するために、フッ素系、シリコン系の何れかの界面活性剤、あるいはその両者を防眩層形成用の塗布組成物中に含有する。特にフッ素系の界面活性剤は、より少ない添加量において、本発明の反射防止フィルムの塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状故障を改良する効果が現れるため、好ましく用いられる。

面状均一性を高めつつ、高速塗布適性を持たせることにより生産性を高めることが目的である。

【0099】

フッ素系の界面活性剤の好ましい例としては、フルオロ脂肪族基含有共重合体（「フッ素系ポリマー」と略記することもある）が挙げられ、該フッ素系ポリマ

一は、下記 (i) のモノマーに相当する繰返し単位及び下記 (ii) のモノマーに相当する繰返し単位を含むことを特徴とするアクリル樹脂、メタアクリル樹脂、及びこれらに共重合可能なビニル系モノマーとの共重合体が有用である。

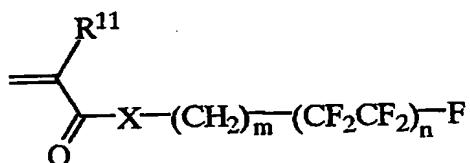
【0100】

(i) 下記一般式5で表されるフルオロ脂肪族基含有モノマー

一般式5

【0101】

【化11】



【0102】

一般式5においてR¹¹は水素原子またはメチル基を表し、Xは酸素原子、イオウ原子または-N(R¹²)-を表し、mは1以上6以下の整数、nは2または3の整数を表す。R¹²は水素原子または炭素数1～4のアルキル基、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を表し、好ましくは水素原子またはメチル基である。Xは酸素原子が好ましい。

一般式5中のmは1以上6以下の整数が好ましく、2が特に好ましい。

一般式5中のnは1～3であって、1～3の混合物を用いてもよい。

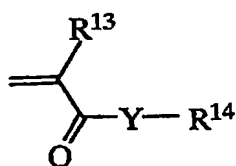
【0103】

(ii) 上記 (i) と共重合可能な下記一般式5で示されるモノマー

一般式6

【0104】

【化12】



【0105】

一般式 6 において、 R^{13} は水素原子またはメチル基を表し、 Y は酸素原子、イ
オウ原子または $-N(R^{15})-$ を表し、 R^{15} は水素原子または炭素数 1~4 のア
ルキル基、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を表し、好ま
しくは水素原子またはメチル基である。 Y は酸素原子、 $-N(H)-$ 、および
 $N(CH_3)-$ が好ましい。

R^{14} は置換基を有しても良い炭素数 4 以上 20 以下の直鎖、分岐または環状の
アルキル基を表す。 R^{14} のアルキル基の置換基としては、水酸基、アルキルカル
ボニル基、アリールカルボニル基、カルボキシ基、アルキルエーテル基、アリ
ールエーテル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、ニトロ
基、シアノ基、アミノ基等があげられるがこの限りではない。炭素数 4 以上 20
以下の直鎖、分岐または環状のアルキル基としては、直鎖及び分岐してもよいブ
チル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル
基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル
基、オクタデシル基、エイコサニル基等、また、シクロヘキシル基、シクロヘプ
チル基等の単環シクロアルキル基及びビスシクロヘプチル基、ビスシクロデシル基、
トリシクロウンデシル基、テトラシクロドデシル基、アダマンチル基、ノルボル
ニル基、テトラシクロデシル基、等の多環シクロアルキル基が好適に用いられる
。

【0106】

本発明で用いられるフッ素系ポリマー中に用いられるこれらの一般式 4 で示さ
れるフルオロ脂肪族基含有モノマーの量は、該フッ素系ポリマーの各単量体に基
づいて 10 モル% 以上であり、好ましくは 15~70 モル% であり、より好まし
くは 20~60 モル% の範囲である。

【0107】

本発明で用いられるフッ素系ポリマーの好ましい質量平均分子量は、3000
~100,000 が好ましく、5,000~80,000 がより好ましい。

更に、本発明で用いられるフッ素系ポリマーの好ましい添加量は、塗布液に対
して 0.001~5 質量% の範囲であり、好ましくは 0.005~3 質量% の範
囲であり、更に好ましくは 0.01~1 質量% の範囲である。フッ素系ポリマー

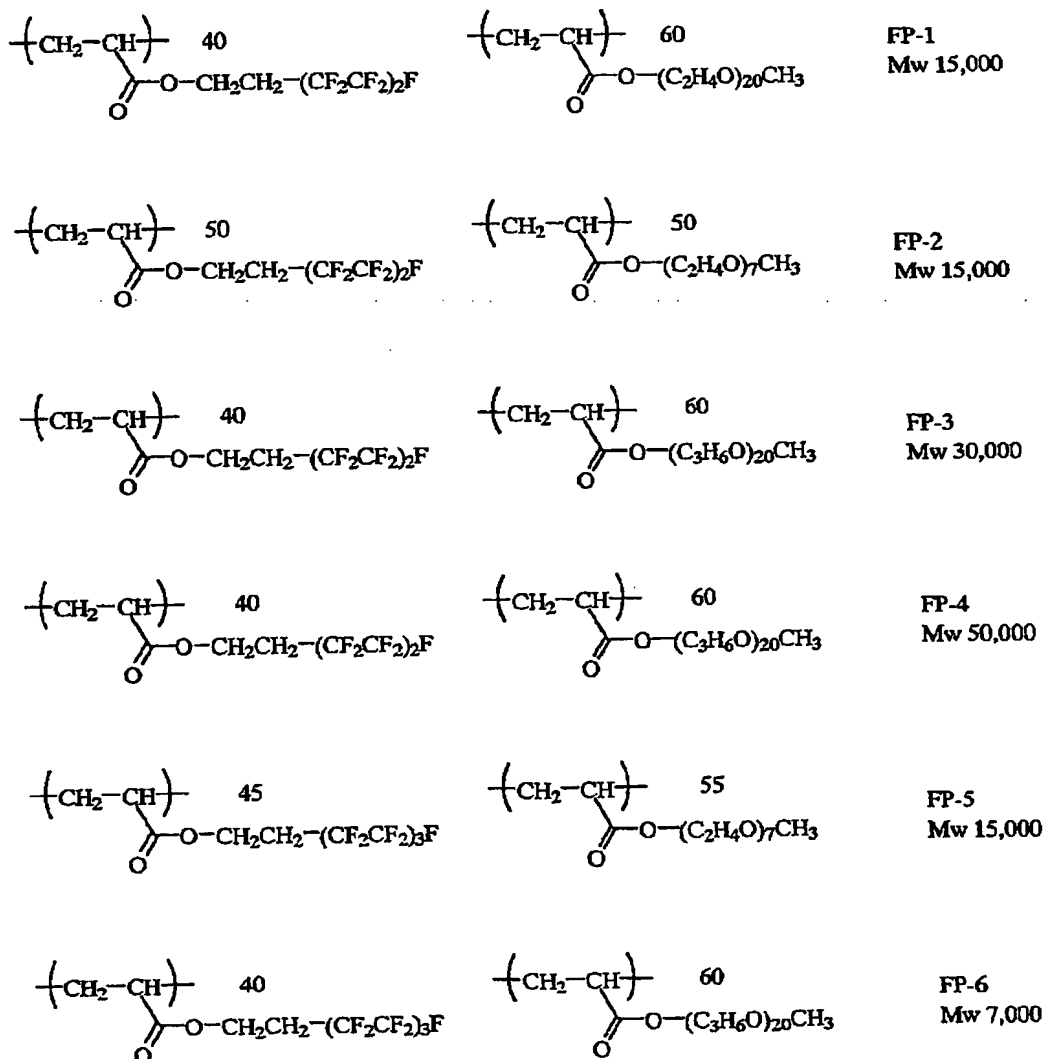
の添加量が0.001質量%未満では効果が不十分であり、また5質量%より多くなると、塗膜の乾燥が十分に行われなくなったり、塗膜としての性能（例えば反射率、耐擦傷性）に悪影響を及ぼす。

【0108】

以下、本発明によるフッ素系ポリマーの具体的な構造の例を示すがこの限りではない。なお式中の数字は各モノマー成分のモル比率を示す。Mwは質量平均分子量を表す。

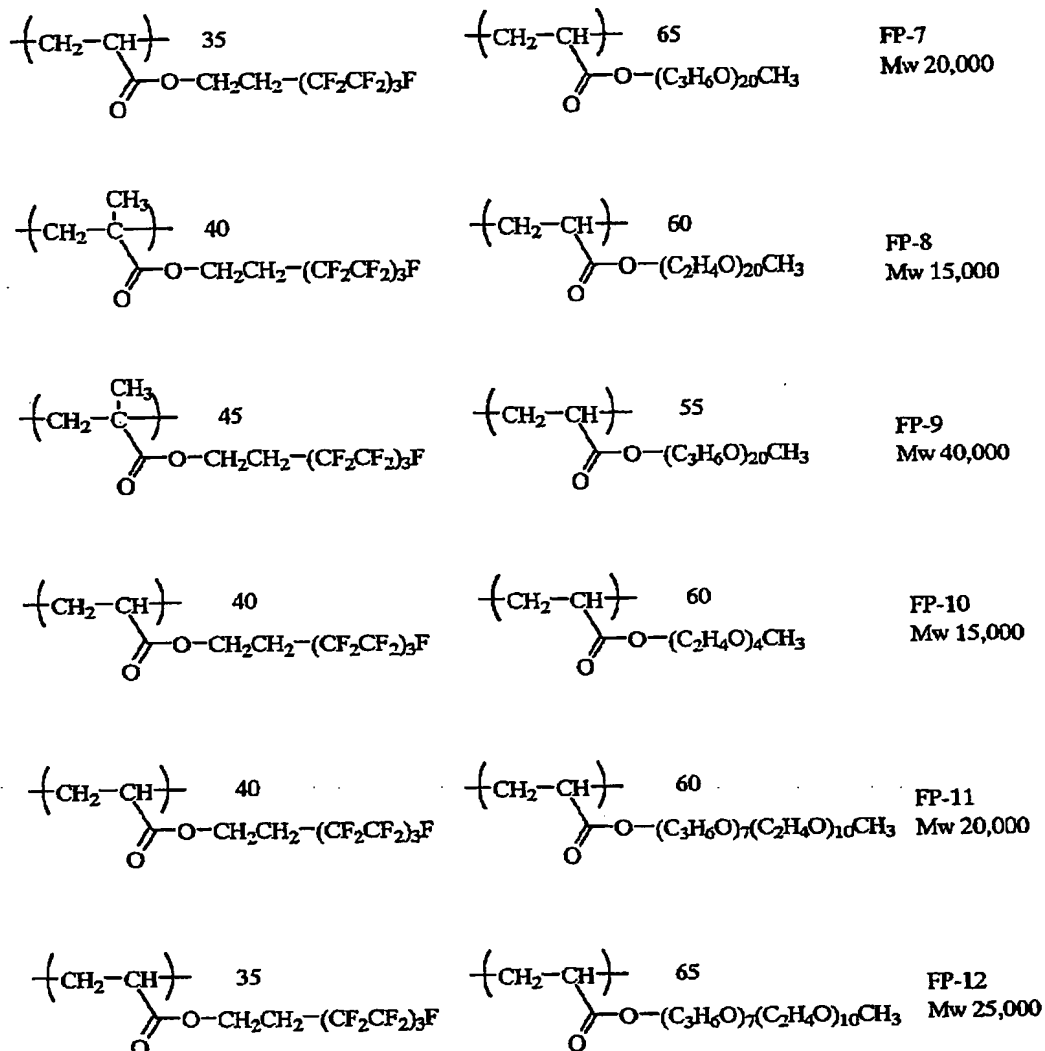
【0109】

【化13】



【0110】

【化 1 4】



【 0 1 1 1】

しかしながら、上記のようなフッ素系ポリマーを使用することにより、ハードコート層表面にF原子を含有する官能基が偏析することによりハードコート層の表面エネルギーが低下し、上記ハードコート層上に低屈折率層をオーバーコートしたときに反射防止性能が悪化する問題が生じる。これは低屈折率層を形成するために用いられる塗布組成物の濡れ性が悪化するために低屈折率層の膜厚の目視では検知できない微小なムラが悪化するためと推定される。このような問題を解決するためには、フッ素系ポリマーの構造と添加量を調整することにより、ハードコート層の表面エネルギーを好ましくは $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \sim 50 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ に、より好ましくは $30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \sim 40 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ に制御することが効果的である

ことを見出した。また、上記のような表面エネルギーを実現するためには、X線光電子分光法で測定したフッ素原子由来のピークと炭素原子由来のピークの比であるF/Cが0.1～1.5であることが必要である。

【0112】

またハードコート層上に低屈折率層をオーバーコートする時点で表面エネルギーの低下を防げば、反射防止性能の悪化を防げる。ハードコート層塗布時にはフッ素系ポリマーを用いて塗布液の表面張力を下げて面状均一性を高め、高速塗布による高生産性を維持し、ハードコート層塗布後にコロナ処理、UV処理、熱処理、鹼化処理、溶剤処理といった表面処理手法を用いて、特に好ましいのはコロナ処理であるが、表面自由エネルギーの低下を防ぐことにより、低屈折率層塗布前のハードコート層の表面エネルギーを上記範囲に制御することでも目的を達成することができる。

【0113】

防眩性ハードコート層の膜厚は1～10 μm が好ましく、1.2～6 μm がより好ましい。

【0114】

また、本発明者等は、ゴニオフォトメーターで測定される散乱光の強度分布が視野角改良効果に相關することを確認した。すなわち、バックライトから出射された光が視認側の偏光板表面に設置された光拡散フィルムで拡散されればされるほど視野角特性がよくなる。しかし、あまり拡散されすぎると、後方散乱が大きくなり、正面輝度が減少する、あるいは、散乱が大きすぎて画像鮮明性が劣化する等の問題が生じる。従って、散乱光強度分布をある範囲に制御することが必要となる。そこで、鋭意検討の結果、所望の視認特性を達成するには、散乱光プロファイルの出射角0°の光強度に対して、特に視認角改良効果と相關ある30°の散乱光強度が0.01%～0.2%であることが好ましく、0.02%～0.15%が更に好ましく、0.03%～0.1%が特に好ましい。

散乱光プロファイルは、作成した光散乱フィルムについて、(株)村上色彩技術研究所製の自動変角光度計GP-5型を用いて測定できる。

【0115】

[高屈折率層]

本発明の反射防止フィルムでは、より良い反射防止能を付与するために、高屈折率層も好ましく用いることもできる。

【0116】

(二酸化チタンを主成分とする無機微粒子)

本発明の高屈折率層には、コバルト、アルミニウム、ジルコニウムから選ばれる少なくとも1つの元素を含有する二酸化チタンを主成分とする無機微粒子を含有する。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量（質量%）が多い成分を意味する。

本発明の高屈折率層の屈折率は屈折率1.55～2.40であり、いわゆる高屈折率層あるいは中屈折率層といわれている層であるが、以下の本明細書では、この層を高屈折率層と総称して呼ぶことがある。

本発明における二酸化チタンを主成分とする無機微粒子は、屈折率が1.90～2.80であることが好ましく、2.10～2.80であることがさらに好ましく、2.20～2.80であることが最も好ましい。

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の一次粒子の質量平均径は1～200 nmであることが好ましく、より好ましくは1～150 nm、さらに好ましくは1～100 nm、特に好ましくは1～80 nmである。

【0117】

無機微粒子の粒子径は、光散乱法や電子顕微鏡写真により測定できる。無機微粒子の比表面積は、10～400 m²/gであることが好ましく、20～200 m²/gであることがさらに好ましく、30～150 m²/gであることが最も好ましい。

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の結晶構造は、ルチル、ルチル/アナターゼの混晶、アナターゼ、アモルファス構造が主成分であることが好ましく、特にルチル構造が主成分であることが好ましい。主成分とは、粒子を構成する成分の中で最も含有量（質量%）が多い成分を意味する。

【0118】

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子に、Co（コバルト）、Al（アルミ

ニウム) 及び Z r (ジルコニウム) から選ばれる少なくとも 1 つの元素を含有することで、二酸化チタンが有する光触媒活性を抑えることができ、本発明の高屈折率層の耐候性を改良することができる。

特に、好ましい元素は C o (コバルト) である。また、2 種類以上を併用することも好ましい。

T i (チタン) に対する C o (コバルト)、A l (アルミニウム) 又は Z r (ジルコニウム) の含有量は、それぞれ T i に対して 0. 0 5 ~ 3 0 質量% であることが好ましく、より好ましくは 0. 1 ~ 1 0 質量%、さらに好ましくは 0. 2 ~ 7 質量%、特に好ましくは 0. 3 ~ 5 質量%、最も好ましくは 0. 5 ~ 3 質量% である。

C o (コバルト)、A l (アルミニウム) 及び Z r (ジルコニウム) は、二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の内部と表面の少なくともいずれかに存在させることができるが、二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の内部に存在させることが好ましく、内部と表面の両方に存在することが最も好ましい。

C o (コバルト)、A l (アルミニウム)、Z r (ジルコニウム) を二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の内部に存在させる (例えば、ドーピングする) には、種々の手法がある。例えば、イオン注入法 (Vol.18, No.5, pp.262-268, 1998; 青木康) や、公開特許公報の特開平 1 1 - 2 6 3 6 2 0、特表平 1 1 - 5 1 2 3 3 6、ヨーロッパ公開特許第 0 3 3 5 7 7 3 号、特開平 5 - 3 3 0 8 2 5 に記載の手法があげられる。

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の粒子形成過程において、C o (コバルト)、A l (アルミニウム)、Z r (ジルコニウム) を導入する手法 (例えば、特表平 1 1 - 5 1 2 3 3 6、ヨーロッパ公開特許第 0 3 3 5 7 7 3 号、特開平 5 - 3 3 0 8 2 5 に記載) が特に好ましい。

C o (コバルト)、A l (アルミニウム)、Z r (ジルコニウム) は、酸化物として存在することも好ましい。

二酸化チタンを主成分とする無機微粒子には、目的により、さらに他の元素を含むこともできる。他の元素は、不純物として含んでいてもよい。他の元素の例には、S n、S b、C u、F e、M n、P b、C d、A s、C r、H g、Z n、

Mg、Si、PおよびSが含まれる。

【0119】

本発明に用いる二酸化チタンを主成分とする無機微粒子は表面処理してもよい。表面処理は、無機化合物または有機化合物を用いて実施する。表面処理に用いる無機化合物の例には、コバルトを含有する無機化合物 (CoO_2 , Co_2O_3 , Co_3O_4 など)、アルミニウムを含有する無機化合物 (Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ など)、ジルコニウムを含有する無機化合物 (ZrO_2 , $\text{Zr}(\text{OH})_4$ など)、ケイ素を含有する無機化合物 (SiO_2 など)、鉄を含有する無機化合物 (Fe_2O_3 など) などが含まれる。

コバルトを含有する無機化合物、アルミニウムを含有する無機化合物、ジルコニウムを含有する無機化合物が特に好ましく、コバルトを含有する無機化合物、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ が最も好ましい。

表面処理に用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルカノールアミン、ステアリン酸、シランカップリング剤およびチタネートカップリング剤が含まれる。シランカップリング剤が最も好ましい。特に前記一般式3で表されるオルガノシラン化合物およびその誘導体で表面処理されていることが好ましい。

【0120】

チタネートカップリング剤としては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、のどのテトライソプロポキシチタンなどの金属アルコキシド、プレニアクト (KR-TTS、KR-46B、KR-55、KR-41B など; 味の素 (株) 製) などが挙げられる。

表面処理に用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルカノールアミン、その他アニオン性基を有する有機化合物などが好ましく、特に好ましいのは、カルボキシル基、スルホン酸基、又は、リン酸基を有する有機化合物である。

ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸などが好ましく用いることができる。

表面処理に用いる有機化合物は、さらに、架橋又は重合性官能基を有することが好ましい。架橋、又は、重合性官能基としては、ラジカル種による付加反応・重合反応が可能なエチレン性不飽和基 (例えば (メタ) アクリル基、アリル基、

スチリル基、ビニルオキシ基等)、カチオン重合性基(エポキシ基、オキサタニル基、ビニルオキシ基等)、重縮合反応性基(加水分解性シリル基等、N-メチロール基)等が挙げられ、好ましくはエチレン性不飽和基を有する基である。

【0121】

これらの表面処理は、2種類以上を併用することもできる。アルミニウムを含有する無機化合物とジルコニウムを含有する無機化合物を併用することが、特に好ましい。

本発明の二酸化チタンを主成分とする無機微粒子は、表面処理により特開2001-166104号公報記載のごとく、コア/シェル構造を有していても良い。

【0122】

高屈折率層に含有される二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の形状は、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状あるいは不定形状であることが好ましく、特に好ましくは不定形状、紡錘形状である。

【0123】

(分散剤)

本発明の高屈折率層に用いる二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の分散には、分散剤を用いることができる。

本発明の二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の分散には、アニオン性基を有する分散剤を用いることが特に好ましい。

アニオン性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基(及びスルホ基)、リン酸基(及びホスホノ基)、スルホンアミド基等の酸性プロトンを有する基、またはその塩が有効であり、特にカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基及びその塩が好ましく、カルボキシル基及びリン酸基が特に好ましい。1分子当たりの分散剤に含有されるアニオン性基の数は、1個以上含有されていればよい。

無機微粒子の分散性をさらに改良する目的でアニオン性基は複数個が含有されていてもよい。平均で2個以上であることが好ましく、より好ましくは5個以上、特に好ましくは10個以上である。また、分散剤に含有されるアニオン性基は、1分子中に複数種類が含有されていてもよい。

【0124】

分散剤は、さらに架橋又は重合性官能基を含有することが好ましい。架橋又は重合性官能基としては、ラジカル種による付加反応・重合反応が可能なエチレン性不飽和基（例えば（メタ）アクリロイル基、アリル基、スチリル基、ビニルオキシ基等）、カチオン重合性基（エポキシ基、オキサタニル基、ビニルオキシ基等）、重縮合反応性基（加水分解性シリル基等、N-メチロール基）等が挙げられ、好ましくはエチレン性不飽和基を有する官能基である。

本発明の高屈折率層に用いる二酸化チタンを主成分とする無機微粒子の分散に用いる好ましい分散剤は、アニオン性基、及び架橋又は重合性官能基を有し、かつ該架橋又は重合性官能基を側鎖に有する分散剤である。

アニオン性基、及び架橋又は重合性官能基を有し、かつ該架橋又は重合性官能基を側鎖に有する分散剤の質量平均分子量（Mw）は、特に限定されないが1000以上であることが好ましい。分散剤のより好ましい質量平均分子量（Mw）は2,000～1,000,000であり、さらに好ましくは5,000～200,000、特に好ましくは10,000～100,000である。

【0125】

アニオン性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基（スルホ）、リン酸基（ホスホ）、スルホンアミド基等の酸性プロトンを有する基、またはその塩が有効であり、特にカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基またはその塩が好ましく、カルボキシル基、リン酸基が特に好ましい。1分子当たりの分散剤に含有されるアニオン性基の数は、平均で2個以上であることが好ましく、より好ましくは5個以上、特に好ましくは10個以上である。また、分散剤に含有されるアニオン性基は、1分子中に複数種類が含有されていてもよい。

【0126】

アニオン性基、及び架橋又は重合性官能基を有し、かつ該架橋又は重合性官能基を側鎖に有する分散剤は、上記アニオン性基を側鎖又は末端に有する。

特に好ましい分散剤は、側鎖にアニオン性基を有する分散剤である。側鎖にアニオン性基を有する分散剤において、アニオン性基含有繰返し単位の組成は、全繰返し単位のうちの 10^{-4} ～100mol%の範囲であり、好ましくは1～50

mol %、特に好ましくは5～20mol %である。

【0127】

架橋又は重合性官能基としては、ラジカル種による付加反応・重合反応が可能なエチレン性不飽和基（例えば（メタ）アクリル基、アリル基、スチリル基、ビニルオキシ基等）、カチオン重合性基（エポキシ基、オキサタニル基、ビニルオキシ基等）、重縮合反応性基（加水分解性シリル基等、N-メチロール基）等が挙げられ、好ましくはエチレン性不飽和基を有する基である。

【0128】

1分子当たりの分散剤に含有される架橋又は重合性官能基の数は、平均で2個以上であることが好ましく、より好ましくは5個以上、特に好ましくは10個以上である。また、分散剤に含有される架橋又は重合性官能基は、1分子中に複数種類が含有されていてもよい。

【0129】

本発明に用いる好ましい分散剤において、側鎖にエチレン性不飽和基を有する繰返し単位の例としては、ポリ-1, 2-ブタジエンおよびポリ-1, 2-イソプレン構造あるいは、（メタ）アクリル酸のエステルまたはアミドの繰返し単位であって、それに特定の残基（-COORまたは-CONHRのR基）が結合しているものが利用できる。上記特定の残基（R基）の例としては、 $-(CH_2)_n-CR^{21}=CR^{22}R^{23}$ 、 $-(CH_2O)_n-CH_2CR^{21}=CR^{22}R^{23}$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CR^{21}=CR^{22}R^{23}$ 、 $-(CH_2)_n-NH-CO-O-CH_2CR^{21}=CR^{22}R^{23}$ 、 $-(CH_2)_n-O-CO-CR^{21}=CR^{22}R^{23}$ および $-(CH_2CH_2O)_2-X$ （ $R^{21} \sim R^{23}$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基であり、 R^{21} と R^{22} または R^{23} は互いに結合して環を形成してもよく、 n は1～10の整数であり、そして X はジシクロペンタジエニル残基である）を挙げることができる。エステル残基の具体例には、 $-CH_2CH=CH_2$ （特開昭64-17047号公報記載のアリル（メタ）アクリレートのパリマーに相当）、 $-CH_2CH_2O-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2CH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2OCOCH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2-NHCOO-CH_2CH=CH_2$ および $-CH_2CH_2O-X$ （ X はジシクロペンタジエニル残基）が含まれる。アミド残基の具体例には、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2-Y$ （ Y は

1-シクロヘキセニル残基) および $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ が含まれる。

【0130】

上記のエチレン性不飽和基を有する分散剤においては、その不飽和結合基にフリーラジカル（重合開始ラジカルまたは重合性化合物の重合過程の生長ラジカル）が付加し、分子間で直接、または重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、分子間に架橋が形成されて硬化する。あるいは、分子中の原子（例えば不飽和結合基に隣接する炭素原子上の水素原子）がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、分子間に架橋が形成されて硬化する。

【0131】

架橋又は重合性官能基の含有単位は、アニオン性基含有繰返し単位以外の全ての繰返し単位を構成していてもよいが、好ましくは全架橋又は繰返し単位のうちの5～50mol%であり、特に好ましくは5～30mol%である。

本発明の好ましい分散剤は、架橋又は重合性官能基、アニオン性基を有するモノマー以外の適当なモノマーとの共重合体であっても良い。共重合成分に関しては特に限定はされないが、分散安定性、他のモノマー成分との相溶性、形成皮膜の強度等種々の観点から選択される。好ましい例としては、メチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン等が挙げられる。

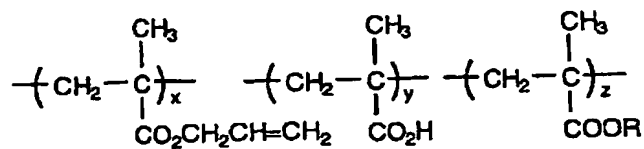
本発明の好ましい分散剤の形態は特に制限はないが、ブロック共重合体またはランダム共重合体であることが好ましくコストおよび合成的な容易さからランダム共重合体であることが特に好ましい。

【0132】

以下に本発明に好ましく用いられる分散剤の具体例を示すが、本発明用の分散剤はこれらに限定されるものではない。なお特に記載の無い場合はランダム共重合体を表わす。

【0133】

【化15】

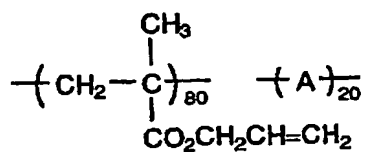



x/y/zはモル比を表す

	x	y	z	R	Mw
P-(1)	80	20	0	—	40,000
P-(2)	80	20	0	—	110,000
P-(3)	80	20	0	—	10,000
P-(4)	90	10	0	—	40,000
P-(5)	50	50	0	—	40,000
P-(6)	30	20	50	CH ₂ CH ₂ CH ₃	30,000
P-(7)	20	30	50	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	50,000
P-(8)	70	20	10	CH(CH ₃) ₃	60,000
P-(9)	70	20	10	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	150,000
P-(10)	40	30	30	$\text{—CH}_2\text{—} \langle \text{benzene ring} \rangle$	15,000

【0134】

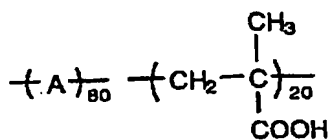
【化16】



	A	Mw
P-(11)	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ COOH	20,000
P-(12)	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ CO ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	30,000
P-(13)	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$  SO ₃ Na	100,000
P-(14)	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{—}$	20,000
P-(15)	$\text{—CH}_2\text{—}\underset{\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP(OH)}_2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{—}$	50,000
P-(16)	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ CO ₂ CH ₂ CH ₂ O—(CH ₂) ₅ —OP(OH) ₂	15,000

【0135】

【化 1 7】



	A	Mw
P-(17)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	20,000
P-(18)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	25,000
P-(19)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C}- \\ \\ \text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	18,000
P-(20)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	20,000
P-(21)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ \\ \text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	35,000

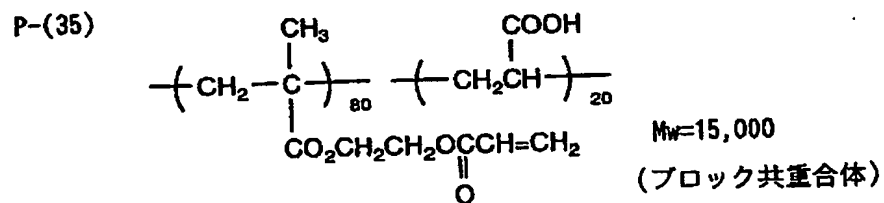
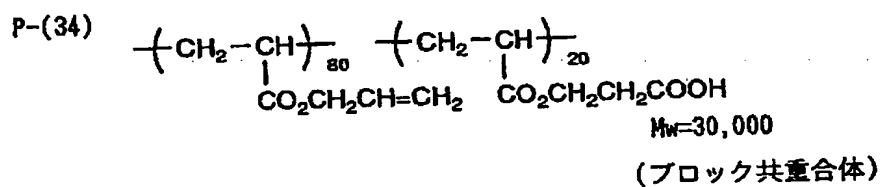
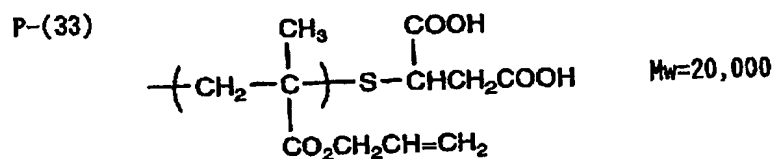
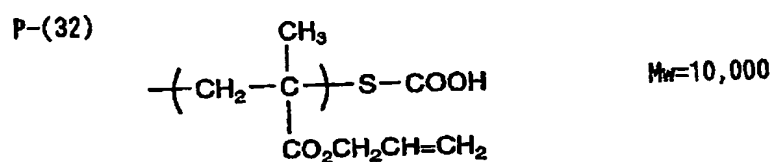
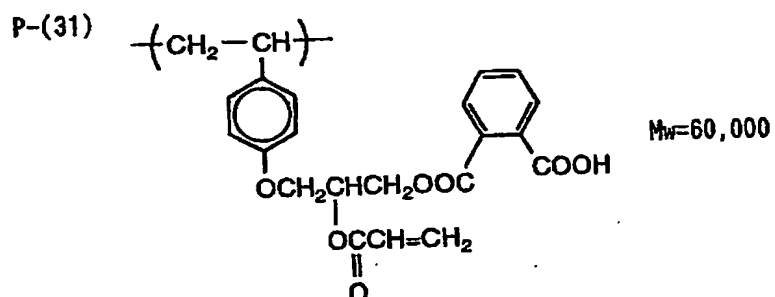
【 0 1 3 6 】

【化18】

	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOR}^1}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_x$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_y$	$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{COOR}^2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_z$					
	R ¹	R ²	x	y	z	Mw		
P-(22)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2$ O	C ₄ H ₉ (n)	10	10	80	25,000		
P-(23)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2$ O	C ₄ H ₉ (t)	10	10	80	25,000		
P-(24)	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCC}=\text{CH}_2$ O CH_3	C ₄ H ₉ (n)	10	10	80	500,000		
P-(25)	HO H $\text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2$ O	C ₄ H ₉ (n)	10	10	80	23,000		
P-(26)	HO H $\text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2$ O	C ₄ H ₉ (n)	80	10	10	30,000		
P-(27)	HO H $\text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2$ O	C ₄ H ₉ (n)	50	20	30	30,000		
P-(28)	HO H $\text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2$ O	C ₄ H ₉ (t)	10	10	80	20,000		
P-(29)	HO H $\text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2$ O	CH ₂ CH ₂ OH	50	10	40	20,000		
P-(30)	HO H $\text{CH}_2\text{OCC}=\text{CH}_2$ O CH_3	C ₄ H ₉ (n)	10	10	80	25,000		

【0137】

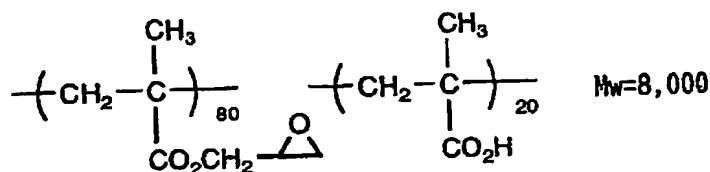
【化19】



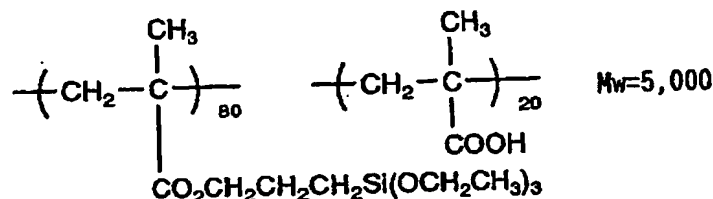
【0138】

【化 2 0】

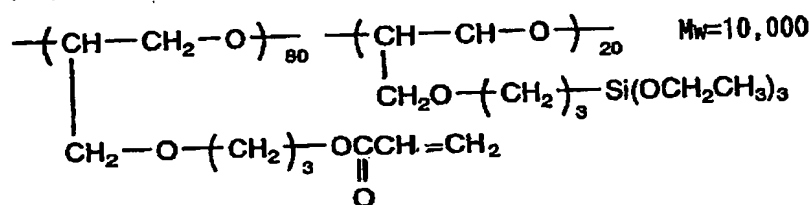
P-(36)



P-(37)



P-(38)



【0 1 3 9】

分散剤の無機微粒子に対する使用量は、1～50質量%の範囲であることが好ましく、5～30質量%の範囲であることがより好ましく、5～20質量%であることが最も好ましい。また、分散剤は2種類以上を併用してもよい。

【0 1 4 0】

[高屈折率層及びその形成法]

高屈折率層に用いる二酸化チタンを主成分とする無機微粒子は、分散物の状態で高屈折率層の形成に使用する。

無機微粒子の分散において、前記の分散剤の存在下で、分散媒体中に分散する。

。

分散媒体は、沸点が60～170℃の液体を用いることが好ましい。分散媒体の例には、水、アルコール（例、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール）、ケトン（例、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン）、エステル（例、酢酸メチル

、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル)、脂肪族炭化水素(例、ヘキサン、シクロヘキサン)、ハロゲン化炭化水素(例、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素)、芳香族炭化水素(例、ベンゼン、トルエン、キシレン)、アミド(例、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、 n -メチルピロリドン)、エーテル(例、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン)、エーテルアルコール(例、1-メトキシ-2-プロパノール)が含まれる。トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびブタノールが好ましい。

特に好ましい分散媒体は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンである。

【0141】

無機微粒子は、分散機を用いて分散する。分散機の例には、サンドグラインダーミル(例、ピン付きビーズミル)、高速インペラーミル、ベッブルミル、ローラーミル、アトライターおよびコロイドミルが含まれる。サンドグラインダーミルおよび高速インペラーミルが特に好ましい。また、予備分散処理を実施してもよい。予備分散処理に用いる分散機の例には、ボールミル、三本ロールミル、ニーダーおよびエクストルーダーが含まれる。

無機微粒子は、分散媒体中でなるべく微細化されていることが好ましく、質量平均径は1~200nmである。好ましくは5~150nmであり、さらに好ましくは10~100nm、特に好ましくは10~80nmである。

無機微粒子を200nm以下に微細化することで透明性を損なわない高屈折率層を形成できる。

【0142】

本発明に用いる高屈折率層は、上記のようにして分散媒体中に無機微粒子を分散した分散液に、好ましくは、さらにマトリックス形成に必要なバインダー前駆体(前述の防眩性ハードコート層と同様のもの)、光重合開始剤等を加えて高屈折率層形成用の塗布組成物とし、透明支持体上に高屈折率層形成用の塗布組成物を塗布して、電離放射線硬化性化合物(例えば、多官能モノマーや多官能オリゴ

マーなど) の架橋反応又は重合反応により硬化させて形成することが好ましい。

【0143】

さらに、高屈折率層のバインダーを層の塗布と同時または塗布後に、分散剤と架橋反応又は重合反応させることが好ましい。

このようにして作製した高屈折率層のバインダーは、例えば、上記の好ましい分散剤と電離放射線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーとが、架橋又は重合反応し、バインダーに分散剤のアニオン性基が取りこまれた形となる。さらに高屈折率層のバインダーは、アニオン性基が無機微粒子の分散状態を維持する機能を有し、架橋又は重合構造がバインダーに皮膜形成能を付与して、無機微粒子を含有する高屈折率層の物理強度、耐薬品性、耐候性を改良する。

【0144】

光重合性多官能モノマーの重合反応には、光重合開始剤を用いることが好ましい。光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤と光カチオン重合開始剤が好ましく、特に好ましいのは光ラジカル重合開始剤である。

光ラジカル重合開始剤としては、前述の防眩性ハードコート層と同様のものが用いることができる。

【0145】

高屈折率層においてバインダーは、さらにシラノール基を有することが好ましい。バインダーがさらにシラノール基を有することで、高屈折率層の物理強度、耐薬品性、耐候性がさらに改良される。

シラノール基は、例えば架橋又は重合性官能基を有する前記一般式3で表される化合物を上記の高屈折率層形成用の塗布組成物に添加し、塗布組成物を透明支持体上に塗布して上記の分散剤、多官能モノマーや多官能オリゴマー、前記一般式3で表される化合物を架橋反応、又は、重合反応させることによりバインダーに導入することができる。

【0146】

高屈折率層においてバインダーは、アミノ基または四級アンモニウム基を有することも好ましい。

アミノ基または四級アンモニウム基を有する高屈折率層のバインダーは、例え

ば架橋又は重合性官能基とアミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーを上記の高屈折率層形成用の塗布組成物に添加し、塗布組成物を透明支持体上に塗布して上記の分散剤、多官能モノマーや多官能オリゴマーと架橋反応、又は、重合反応させることにより形成することができる。

【0147】

アミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーは、塗布組成物の中で無機微粒子の分散助剤として機能する。さらに、塗布後、分散剤、多官能モノマーや多官能オリゴマーと架橋反応、又は、重合反応させてバインダーとすることで高屈折率層における無機微粒子の良好な分散性を維持し、物理強度、耐薬品性、耐候性に優れた高屈折率層を作製することが出来る。

【0148】

アミノ基または四級アンモニウム基を有する好ましいモノマーとしては、N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルアンモニウムクロライドなどがあげられる。

アミノ基または四級アンモニウム基を有するモノマーの分散剤に対する使用量は、1～40質量%であることが好ましく、さらに好ましくは3～30質量%、特に好ましくは3～20質量%である。高屈折率層の塗布と同時または塗布後に、架橋又は重合反応によってバインダーを形成すれば、高屈折率層の塗布前にこれらのモノマーを有効に機能させることができる。

【0149】

架橋又は重合しているバインダーは、ポリマーの主鎖が架橋又は重合している構造を有する。ポリマーの主鎖の例には、ポリオレフィン（飽和炭化水素）、ポリエーテル、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミン、ポリアミドおよびメラミン樹脂が含まれる。ポリオレフィン主鎖、ポリエーテル主鎖およびポリウレア主鎖が好ましく、ポリオレフィン主鎖およびポリエーテル主鎖がさらに好ましく、ポリオレフィン主鎖が最も好ましい。

【0150】

ポリオレフィン主鎖は、飽和炭化水素からなる。ポリオレフィン主鎖は、例えば、不飽和重合性基の付加重合反応により得られる。ポリエーテル主鎖は、エーテル結合 ($-O-$) によって繰り返し単位が結合している。ポリエーテル主鎖は、例えば、エポキシ基の開環重合反応により得られる。ポリウレア主鎖は、ウレア結合 ($-NH-CO-NH-$) によって、繰り返し単位が結合している。ポリウレア主鎖は、例えば、イソシアネート基とアミノ基との縮重合反応により得られる。ポリウレタン主鎖は、ウレタン結合 ($-NH-CO-O-$) によって、繰り返し単位が結合している。ポリウレタン主鎖は、例えば、イソシアネート基と、水酸基 (N-メチロール基を含む) との縮重合反応により得られる。ポリエステル主鎖は、エステル結合 ($-CO-O-$) によって、繰り返し単位が結合している。ポリエステル主鎖は、例えば、カルボキシル基 (酸ハライド基を含む) と水酸基 (N-メチロール基を含む) との縮重合反応により得られる。ポリアミン主鎖は、イミノ結合 ($-NH-$) によって、繰り返し単位が結合している。ポリアミン主鎖は、例えば、エチレンイミン基の開環重合反応により得られる。ポリアミド主鎖は、アミド結合 ($-NH-CO-$) によって、繰り返し単位が結合している。ポリアミド主鎖は、例えば、イソシアネート基とカルボキシル基 (酸ハライド基を含む) との反応により得られる。メラミン樹脂主鎖は、例えば、トリアジン基 (例、メラミン) とアルデヒド (例、ホルムアルデヒド) との縮重合反応により得られる。なお、メラミン樹脂は、主鎖そのものが架橋又は重合構造を有する。

【0151】

アニオン性基は、連結基を介してバインダーの側鎖として、主鎖に結合していることが好ましい。

アニオン性基とバインダーの主鎖とを結合する連結基は、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。架橋又は重合構造は、二つ以上の主鎖を化学的に結合 (好ましくは共有結合) する。架橋又は重合構造は、三つ以上の主鎖を共有結合することが好ましい。架橋又は重合構造は、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、窒素原子、リン原子、脂肪族残基、芳香族残基およびこれらの組み合わせから選ばれる二

価以上の基からなることが好ましい。

【0152】

バインダーは、アニオン性基を有する繰り返し単位と、架橋又は重合構造を有する繰り返し単位とを有するコポリマーであることが好ましい。コポリマー中のアニオン性基を有する繰り返し単位の割合は、2～96mol%であることが好ましく、4～94mol%であることがさらに好ましく、6～92mol%であることが最も好ましい。繰り返し単位は、二以上のアニオン性基を有していてもよい。コポリマー中の架橋又は重合構造を有する繰り返し単位の割合は、4～98mol%であることが好ましく、6～96mol%であることがさらに好ましく、8～94mol%であることが最も好ましい。

【0153】

バインダーの繰り返し単位は、アニオン性基と架橋又は重合構造の双方を有していてもよい。バインダーには、その他の繰り返し単位（アニオン性基も架橋又は重合構造もない繰り返し単位）が含まれていてもよい。

その他の繰り返し単位としては、シラノール基、アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位が好ましい。

【0154】

シラノール基を有する繰り返し単位では、シラノール基は、バインダーの主鎖に直接結合させるか、あるいは連結基を介して主鎖に結合させる。シラノール基は、連結基を介して側鎖として、主鎖に結合させることが好ましい。シラノール基とバインダーの主鎖とを結合する連結基は、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。バインダーが、シラノール基を有する繰り返し単位を含む場合、その割合は、2～98mol%であることが好ましく、4～96mol%であることがさらに好ましく、6～94mol%であることが最も好ましい。

【0155】

アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位では、アミノ基または四級アンモニウム基は、バインダーの主鎖に直接結合させるか、あるいは連結基を介して主鎖に結合させる。アミノ基または四級アンモニウム基は、連結基を

介して側鎖として、主鎖に結合させることが好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基は、二級アミノ基、三級アミノ基または四級アンモニウム基であることが好ましく、三級アミノ基または四級アンモニウム基であることがさらに好ましい。二級アミノ基、三級アミノ基または四級アンモニウム基の窒素原子に結合する基は、アルキル基であることが好ましく、炭素原子数が1～12のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数が1～6のアルキル基であることがさらに好ましい。四級アンモニウム基の対イオンは、ハライドイオンであることが好ましい。アミノ基または四級アンモニウム基とバインダーの主鎖とを結合する連結基は、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、アルキレン基、アリーレン基、およびこれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。バインダーが、アミノ基または四級アンモニウム基を有する繰り返し単位を含む場合、その割合は、0.1～32mol%であることが好ましく、0.5～30mol%であることがさらに好ましく、1～28mol%であることが最も好ましい。

【0156】

なお、シラノール基、及び、アミノ基、四級アンモニウム基は、アニオン性基を有する繰り返し単位あるいは架橋又は重合構造を有する繰り返し単位に含まれていても、同様の効果が得られる。

架橋又は重合しているバインダーは、高屈折率層形成用の塗布組成物を透明支持体上に塗布して、塗布と同時または塗布後に、架橋又は重合反応によって形成することが好ましい。

【0157】

無機微粒子は高屈折率層の屈折率を制御する効果と共に、硬化収縮を抑える機能がある。

高屈折率層の中において、無機微粒子はなるべく微細に分散されていることが好ましく、質量平均径は1～200nmである。高屈折率層中の無機微粒子の質量平均径は、5～150nmであることが好ましく、10～100nmであることがさらに好ましく、10～80nmであることが最も好ましい。

無機微粒子を200nm以下に微細化することで透明性を損なわない高屈折率層を形成できる。

【0158】

高屈折率層における無機微粒子の含有量は、高屈折率層の質量に対し10～90質量%であることが好ましく、より好ましくは15～80質量%、特に好ましくは15～75質量%である。無機微粒子は高屈折率層内で二種類以上を併用してもよい。

高屈折率層の上に低屈折率層を有する場合、高屈折率層の屈折率は透明支持体の屈折率より高いことが好ましい。

高屈折率層に、芳香環を含む電離放射線硬化性化合物、フッ素以外のハロゲン化元素（例えば、Br, I, Cl等）を含む電離放射線硬化性化合物、S, N, P等の原子を含む電離放射線硬化性化合物などの架橋又は重合反応で得られるバインダーも好ましく用いることができる。

高屈折率層の上に低屈折率層を構築して、反射防止フィルムを作製するためには、高屈折率層の屈折率は1.55～2.40であることが好ましく、より好ましくは1.60～2.20、更に好ましくは、1.65～2.10、最も好ましくは1.80～2.00である。

【0159】

高屈折率層には、前記の成分（無機微粒子、重合開始剤、光増感剤など）以外に、樹脂、界面活性剤、帯電防止剤、カップリング剤、増粘剤、着色防止剤、着色剤（顔料、染料）、消泡剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、接着付与剤、重合禁止剤、酸化防止剤、表面改質剤、導電性の金属微粒子、などを添加することもできる。

高屈折率層の膜厚は用途により適切に設計することができる。高屈折率層を後述する光学干渉層として用いる場合、30～200nmが好ましく、より好ましくは50～170nm、特に好ましくは60～150nmである。

【0160】

高屈折率層の形成において、電離放射線硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応は、酸素濃度が10体積%以下の雰囲気で実施することが好ましい。

高屈折率層を酸素濃度が10体積%以下の雰囲気で形成することにより、高屈折率層の物理強度、耐薬品性、耐候性、更には、高屈折率層と高屈折率層と隣接

する層との接着性を改良することができる。

好ましくは酸素濃度が6体積%以下の雰囲気で電離放射線硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成することであり、更に好ましくは酸素濃度が4体積%以下、特に好ましくは酸素濃度が2体積%以下、最も好ましくは1体積%以下である。

酸素濃度を10体積%以下にする手法としては、大気（窒素濃度約79体積%、酸素濃度約21体積%）を別の気体で置換することが好ましく、特に好ましくは窒素で置換（窒素パージ）することである。

【0161】

高屈折率層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

また、JIS K5400に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

高屈折率層のヘイズは、防眩機能を付与する粒子を含有しない場合、低いほど好ましい。5%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3%以下、特に好ましくは1%以下である。

高屈折率層は、前記透明支持体上に直接、又は、他の層を介して構築することが好ましい。

【0162】

[ハードコート層]

ハードコート層は、反射防止フィルムに物理強度を付与するために防眩性ではない、いわゆる平滑なハードコート層も好ましく用いられ、透明支持体の表面に設ける。特に、透明支持体と前記防眩性ハードコート層あるいは透明支持体と高屈折率層の間に設けることが好ましい。

ハードコート層は、電離放射線硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成されることが好ましい。例えば、電離放射線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーを含む塗布組成物を透明支持体上に塗布し、多官能モノマーや多官能オリゴマーを架橋反応、又は、重合反応させることにより形成することがで

きる。

電離放射線硬化性の多官能モノマーや多官能オリゴマーの官能基としては、光、電子線、放射線重合性のものが好ましく、中でも光重合性官能基が好ましい。

光重合性官能基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等の不飽和の重合性官能基等が挙げられ、中でも、(メタ)アクリロイル基が好ましい。

【0163】

光重合性官能基を有する光重合性多官能モノマーの具体例としては、高屈折率層で例示したものが挙げられ、光重合開始剤、光増感剤を用いて重合することが好ましい。光重合反応は、ハードコート層の塗布および乾燥後、紫外線照射により行うことが好ましい。

ハードコート層は、一次粒子の平均粒径が200 nm以下の無機微粒子を含有することが好ましい。ここでいう平均粒径は質量平均径である。一次粒子の平均粒径を200 nm以下にすることで透明性を損なわないハードコート層を形成できる。

無機微粒子はハードコート層の硬度を高くすると共に、塗布層の硬化収縮を抑える機能がある。また、ハードコート層の屈折率を制御する目的にも添加される。

無機微粒子としては、高屈折率層で例示した無機微粒子に加え、二酸化珪素、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、硫酸カルシウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化錫、ITO、酸化亜鉛などの微粒子が挙げられる。好ましくは、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化錫、ITO、酸化亜鉛である。

【0164】

無機微粒子の一次粒子の好ましい平均粒径は5～200 nm、より好ましくは10～150 nmであり、さらに好ましくは20～100 nm、特に好ましくは20～50 nmである。

ハードコート層の中において、無機微粒子はなるべく微細に分散されていることが好ましい。

ハードコート層の中における無機微粒子の粒子サイズは、好ましくは平均粒径で5～300nm、より好ましくは10～200nmであり、さらに好ましくは20～150nm、特に好ましくは20～80nmである。

【0165】

ハードコート層における無機微粒子の含有量は、ハードコート層の全質量に対し10～90質量%であることが好ましく、より好ましくは15～80質量%、特に好ましくは15～75質量%である。

【0166】

ハードコート層の膜厚は用途により適切に設計することができる。ハードコート層の膜厚は、0.2～10 μ mであることが好ましく、より好ましくは0.5～7 μ m、特に好ましくは0.7～5 μ mである。

【0167】

ハードコート層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

また、JIS K5400に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

ハードコート層の形成において、電離放射線硬化性の化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成される場合、架橋反応、又は、重合反応は酸素濃度が10体積%以下の雰囲気下で実施することが好ましい。酸素濃度が10体積%以下の雰囲気下で形成することにより、物理強度や耐薬品性に優れたハードコート層を形成することができる。

好ましくは酸素濃度が6体積%以下の雰囲気下で電離放射線硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成することであり、更に好ましくは酸素濃度が4体積%以下、特に好ましくは酸素濃度が2体積%以下、最も好ましくは1体積%以下である。

【0168】

酸素濃度を10体積%以下にする手法としては、大気（窒素濃度約79体積%、酸素濃度約21体積%）を別の気体で置換することが好ましく、特に好ましく

は窒素で置換（窒素パージ）することである。

ハードコート層は、透明支持体の表面に、ハードコート層形成用の塗布組成物を塗布することで構築することが好ましい。

【0169】

本発明に係る防眩性ハードコート層、高屈折率層、ハードコート層、低屈折率層を形成するために用いる塗布液の溶媒組成としては、ケトン系溶剤を用いることが好ましく、単独および混合のいずれでもよく、混合のときはケトン系溶媒の含有量が塗布組成物に含まれる全溶媒の10質量%以上であることが好ましい。好ましくは30質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上である。

【0170】

塗布溶媒は、ケトン系溶媒以外の溶媒を含んでいてもよい。例えば、沸点が100℃以下の溶媒としては、ヘキサン（沸点68.7℃、以下「℃」を省略する）、ヘプタン（98.4）、シクロヘキサン（80.7）、ベンゼン（80.1）などの炭化水素類、ジクロロメタン（39.8）、クロロホルム（61.2）、四塩化炭素（76.8）、1,2-ジクロロエタン（83.5）、トリクロロエチレン（87.2）などのハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル（34.6）、ジイソプロピルエーテル（68.5）、ジプロピルエーテル（90.5）、テトラヒドロフラン（66）などのエーテル類、ギ酸エチル（54.2）、酢酸メチル（57.8）、酢酸エチル（77.1）、酢酸イソプロピル（89）などのエステル類、アセトン（56.1）、2-ブタノン（＝メチルエチルケトン、79.6）などのケトン類、メタノール（64.5）、エタノール（78.3）、2-プロパノール（82.4）、1-プロパノール（97.2）などのアルコール類、アセトニトリル（81.6）、プロピオニトリル（97.4）などのシアノ化合物類、二硫化炭素（46.2）、などがある。このうちケトン類、エステル類が好ましく、特に好ましくはケトン類である。ケトン類の中では2-ブタノンが特に好ましい。

【0171】

沸点が100℃以上の溶媒としては、例えば、オクタン（125.7）、トルエン（110.6）、キシレン（138）、テトラクロロエチレン（121.2）

)、クロロベンゼン (131. 7)、ジオキサン (101. 3)、ジブチルエーテル (142. 4)、酢酸イソブチル (118)、シクロヘキサノン (155. 7)、2-メチル-4-ペンタノン (=MIBK、115. 9)、1-ブタノール (117. 7)、N, N-ジメチルホルムアミド (153)、N, N-ジメチルアセトアミド (166)、ジメチルスルホキシド (189)、などがある。好ましくは、シクロヘキサノン、2-メチル-4-ペンタノン、である。

【0172】

本発明に係る防眩性ハードコート層、高屈折率層、ハードコート層、低屈折率層成分を前述の組成の溶媒で希釈することにより、それらの層用塗布液が調製される。塗布液濃度は、塗布液の粘度、層素材の比重などを考慮して適宜調節されることが好ましいが、0. 1~20質量%が好ましく、より好ましくは1~10質量%である。

【0173】

本発明の反射防止フィルムの透明支持体としては、プラスチックフィルムを用いることが好ましい。プラスチックフィルムを形成するポリマーとしては、セルロースエステル (例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、代表的には富士写真フイルム社製TAC-TD80U, TD80UFなど)、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル (例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート)、ポリスチレン、ポリオレフィン、ノルボルネン系樹脂 (アトーン: 商品名、JSR社製)、非晶質ポリオレフィン (ゼオネックス: 商品名、日本ゼオン社製)、などが挙げられる。このうちトリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、が好ましく、特にトリアセチルセルロースが好ましい。

トリアセチルセルロースは、単層または複数の層からなる。単層のトリアセチルセルロースは、特開平7-11055号等で開示されているドラム流延、あるいはバンド流延等により作成され、後者の複数の層からなるトリアセチルセルロースは、公開特許公報の特開昭61-94725号、特公昭62-43846号等で開示されている、いわゆる共流延法により作成される。すなわち、原料フレークをハロゲン化炭化水素類 (ジクロロメタン等、アルコール類 (メタノール、

エタノール、ブタノール等)、エステル類(蟻酸メチル、酢酸メチル等)、エーテル類(ジオキサン、ジオキソラン、ジエチルエーテル等)等の溶剤にて溶解し、これに必要に応じて可塑剤、紫外線吸収剤、劣化防止剤、滑り剤、剥離促進剤等の各種の添加剤を加えた溶液(ドープと称する)を、水平式のエンドレスの金属ベルトまたは回転するドラムからなる支持体の上に、ドープ供給手段(ダイと称する)により流延する際、単層ならば単一のドープを単層流延し、複数の層ならば高濃度のセルロースエステルドープの両側に低濃度ドープを共流延し、支持体上である程度乾燥して剛性が付与されたフィルムを支持体から剥離し、次いで各種の搬送手段により乾燥部を通過させて溶剤を除去することからなる方法である。

【0174】

上記のような、トリアセチルセルロースを溶解するための溶剤としては、ジクロロメタンが代表的である。しかし地球環境や作業環境の観点から、溶剤はジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないことが好ましい。「実質的に含まない」とは、有機溶剤中のハロゲン化炭化水素の割合が5質量%未満(好ましくは2質量%未満)であることを意味する。

ジクロロメタン等を実質的に含まない溶剤を用いてトリアセチルセルロースのドープを調製する場合には、後述するような特殊な溶解法が必須となる。

【0175】

第一の溶解法は、冷却溶解法と称され、以下に説明する。まず室温近辺の温度($-10 \sim 40^{\circ}\text{C}$)で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加する。次に、混合物は $-100 \sim -10^{\circ}\text{C}$ (好ましくは $-80 \sim -10^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-50 \sim -20^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $-50 \sim -30^{\circ}\text{C}$)に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴(-75°C)や冷却したジエチレングリコール溶液($-30 \sim -20^{\circ}\text{C}$)中で実施できる。このように冷却すると、トリアセチルセルロースと溶剤の混合物は固化する。さらに、これを $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ (好ましくは $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$)に加温すると、溶剤中にトリアセチルセルロースが流動する溶液となる。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。

【0176】

第二の方法は、高温溶解法と称され、以下に説明する。まず室温近辺の温度（ $-10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ ）で溶剤中にトリアセチルセルロースを攪拌しながら徐々に添加される。本発明のトリアセチルセルロース溶液は、各種溶剤を含有する混合溶剤中にトリアセチルセルロースを添加し予め膨潤させることが好ましい。本法において、トリアセチルセルロースの溶解濃度は30質量%以下が好ましいが、フィルム製膜時の乾燥効率の点から、なるべく高濃度であることが好ましい。次に有機溶剤混合液は、 $0.2\text{MPa} \sim 3.0\text{MPa}$ の加圧下で $70 \sim 240^{\circ}\text{C}$ に加熱される（好ましくは $80 \sim 220^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $100 \sim 190^{\circ}\text{C}$ ）。次にこれらの加熱溶液はそのままでは塗布できないため、使用された溶剤の最も低い沸点以下に冷却する必要がある。その場合、 $-10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ に冷却して常圧に戻すことが一般的である。冷却はトリアセチルセルロース溶液が内蔵されている高圧高温容器やラインを、室温に放置するだけでもよく、更に好ましくは冷却水などの冷媒を用いて該装置を冷却してもよい。ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素を実質的に含まないセルロースアセテートフィルムおよびその製造法については発明協会公開技報（公技番号2001-1745、2001年3月15日発行、以下公開技報2001-1745号と略す）に記載されている。

【0177】

本発明の反射防止フィルムを液晶表示装置に用いる場合、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面に配置する。該透明支持体がトリアセチルセルロースの場合は偏光板の偏光層を保護する保護フィルムとしてトリアセチルセルロースが用いられるため、本発明の反射防止フィルムをそのまま保護フィルムに用いることがコストの上では好ましい。

【0178】

本発明の反射防止フィルムは、片面に粘着層を設ける等してディスプレイの最表面に配置したり、そのまま偏光板用保護フィルムとして使用される場合には、十分に接着させるためには透明支持体上に含フッ素ポリマーを主体とする最外層

を形成した後、鹼化処理を実施することが好ましい。鹼化処理は、公知の手法、例えば、アルカリ液の中に該フィルムを適切な時間浸漬して実施される。アルカリ液に浸漬した後は、該フィルムの中にアルカリ成分が残留しないように、水で十分に水洗したり、希薄な酸に浸漬してアルカリ成分を中和することが好ましい。

鹼化処理することにより、最外層を有する側とは反対側の透明支持体の表面が親水化される。

親水化された表面は、ポリビニルアルコールを主成分とする偏向膜との接着性を改良するのに特に有効である。また、親水化された表面は、空気中の塵埃が付着しにくくなるため、偏向膜と接着させる際に偏向膜と反射防止フィルムの間に塵埃が入りにくく、塵埃による点欠陥を防止するのに有効である。

鹼化処理は、最外層を有する側とは反対側の透明支持体の表面の水に対する接触角が 40° 以下になるように実施することが好ましい。更に好ましくは 30° 以下、特に好ましくは 20° 以下である。

【0179】

アルカリ鹼化処理の具体的手段としては、以下の(1)及び(2)の2つの手段から選択することができる。汎用のトリアセチルセルロースフィルムと同一の工程で処理できる点で(1)が優れているが、反射防止膜面まで鹼化処理されるため、表面がアルカリ加水分解されて膜が劣化する点、鹼化処理液が残ると汚れになる点が問題になり得る。その場合には、特別な工程となるが、(2)が優れる。

(1) 透明支持体上に反射防止層を形成後に、アルカリ液中に少なくとも1回浸漬することで、該フィルムの裏面を鹼化処理する。

(2) 透明支持体上に反射防止層を形成する前または後に、アルカリ液を該反射防止フィルムの反射防止フィルムを形成する面とは反対側の面に塗布し、加熱、水洗および／または中和することで、該フィルムの裏面だけを鹼化処理する。

【0180】

本発明の反射防止フィルムは以下の方法で形成することができるが、この方法に制限されない。

まず、各層を形成するための成分を含有した塗布液が調製される。次に、ハードコート層を形成するための塗布液を、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法やエクストルージョンコート法（米国特許 2 6 8 1 2 9 4 号明細書参照）により透明支持体上に塗布し、加熱・乾燥するが、マイクログラビアコート法が特に好ましい。その後、光照射あるいは加熱して、防眩性ハードコート層を形成するためのモノマーを重合して硬化する。これによりハードコート層が形成される。

ここで、必要であればハードコート層を複数層とし、防眩性ハードコート層塗布の前に同様な方法で平滑なハードコート層塗布および硬化を行うことができる。

次に、同様にして低屈折率層を形成するための塗布液をハードコート層上に塗布し、光照射あるいは加熱し低屈折率層が形成される。このようにして、本発明の反射防止フィルムが得られる。

【0181】

本発明で用いられるマイクログラビアコート法とは、直径が約 1 0 ～ 1 0 0 m m、好ましくは約 2 0 ～ 5 0 m m で全周にグラビアパターンが刻印されたグラビアロールを支持体の下方に、かつ支持体の搬送方向に対してグラビアロールを逆回転させると共に、該グラビアロールの表面からドクターブレードによって余剰の塗布液を掻き落として、定量の塗布液を前記支持体の上面が自由状態にある位置におけるその支持体の下面に塗布液を転写させて塗工することを特徴とするコート法である。ロール形態の透明支持体を連続的に巻き出し、該巻き出された支持体の一方の側に、少なくともハードコート層乃至含フッ素ポリマーを含む低屈折率層の内の少なくとも一層をマイクログラビアコート法によって塗工することができる。

【0182】

マイクログラビアコート法による塗工条件としては、グラビアロールに刻印されたグラビアパターンの線数は 5 0 ～ 8 0 0 本/インチが好ましく、1 0 0 ～ 3 0 0 本/インチがより好ましく、グラビアパターンの深度は 1 ～ 6 0 0 μ m が好

ましく、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ がより好ましく、グラビアロールの回転数は $3 \sim 800 \text{ rpm}$ であることが好ましく、 $5 \sim 200 \text{ rpm}$ であることがより好ましく、支持体の搬送速度は $0.5 \sim 100 \text{ m/分}$ であることが好ましく、 $1 \sim 50 \text{ m/分}$ がより好ましい。

このようにして形成された本発明の反射防止フィルムは、ヘイズ値が $3 \sim 70\%$ 、好ましくは $4 \sim 60\%$ の範囲にあり、そして 450 nm から 650 nm の平均反射率が 3.0% 以下、好ましくは 2.5% 以下である。

本発明の反射防止フィルムが上記範囲のヘイズ値及び平均反射率であることにより、透過画像の劣化を伴わずに良好な防眩性および反射防止性が得られる。

【0183】

偏光板は、偏光膜を両面から挟む2枚の保護フィルムで主に構成される。本発明の反射防止フィルムは、偏光膜を両面から挟む2枚の保護フィルムのうち少なくとも1枚に用いることが好ましい。本発明の反射防止フィルムが保護フィルムを兼ねることで、偏光板の製造コストを低減できる。また、本発明の反射防止フィルムを最表層に使用することにより、外光の映り込み等が防止され、耐傷性、防汚性等も優れた偏光板とすることができる。

【0184】

偏光膜としては公知の偏光膜や、偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない長尺の偏光膜から切り出された偏光膜を用いてもよい。偏光膜の吸収軸が長手方向に平行でも垂直でもない長尺の偏光膜は以下の方法により作成される。

即ち、連続的に供給されるポリマーフィルムの両端を保持手段により保持しつつ張力を付与して延伸した偏光膜で、少なくともフィルム幅方向に $1.1 \sim 20.0$ 倍に延伸し、フィルム両端の保持装置の長手方向進行速度差が 3% 以内であり、フィルム両端を保持する工程の出口におけるフィルムの進行方向と、フィルムの実質延伸方向のなす角が、 $20 \sim 70^\circ$ 傾斜するようにフィルム進行方向を、フィルム両端を保持させた状態で屈曲させてなる延伸方法によって製造することができる。特に 45° 傾斜させたものが生産性の観点から好ましく用いられる。

【0185】

ポリマーフィルムの延伸方法については、特開 2 0 0 2 - 8 6 5 5 4 号公報の段落 0 0 2 0 ~ 0 0 3 0 に詳しい記載がある。

【0186】

本発明の反射防止フィルムは、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）のような画像表示装置に適用することができる。本発明の反射防止フィルムは透明支持体を有しているので、透明支持体側を画像表示装置の画像表示面に接着して用いられる。

【0187】

本発明の反射防止フィルムは、偏光膜の表面保護フィルムの片側として用いた場合、ツイステッドネマチック（TN）、スーパーツイステッドネマチック（STN）、バーティカルアライメント（VA）、インプレインスイッチング（IPS）、オプティカリーコンペンセイテッドベンドセル（OCB）等のモードの透過型、反射型、または半透過型の液晶表示装置に好ましく用いることができる。

【0188】

VAモードの液晶セルには、（1）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル（特開平 2 - 1 7 6 6 2 5 号公報記載）に加えて、（2）視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した（MVAモードの）液晶セル（SID 97、Digest of tech. Papers（予稿集）28(1997)845 記載）、（3）棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード（n-ASMモード）の液晶セル（日本液晶討論会の予稿集 58~59（1998）記載）および（4）SURVIVALモードの液晶セル（LCDインターナショナル 98 で発表）が含まれる。

【0189】

OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に（対称的に）配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置であり、米国特許 4 5 8 3 8 2 5 号、同 5 4 1 0 4 2 2 号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向し

ているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB (Optically Compensatory Bend) 液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。

【0190】

ECBモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向しており、カラーTF T液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。例えば「EL、PDP、LCDディスプレイ」東レリサーチセンター発行(2001)などに記載されている。

【0191】

特にTNモードやIPSモードの液晶表示装置に対しては、特開2001-100043等に記載されているように、視野角拡大効果を有する光学補償フィルムを偏光膜の裏表2枚の保護フィルムの内の本発明の反射防止フィルムとは反対側の面に用いることにより、1枚の偏光板の厚みで反射防止効果と視野角拡大効果を有する偏光板を得ることができ、特に好ましい。

【0192】

【実施例】

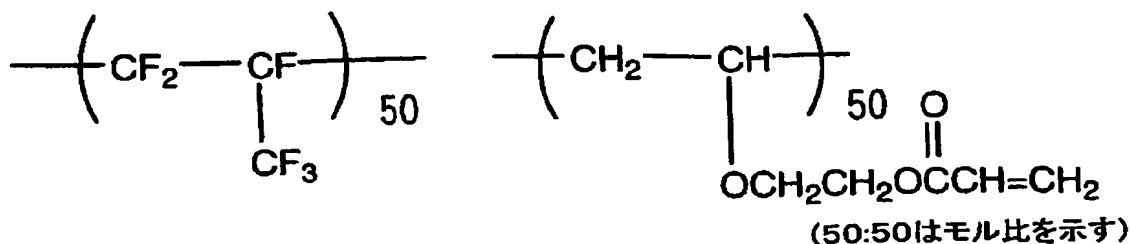
本発明を詳細に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特別の断りの無い限り、「部」及び「%」は質量基準である。

(パーフルオロオレフィン共重合体(1)の合成)

【0193】

【化21】

パーフルオロオレフィン共重合体(1)



【0194】

内容量100mlのステンレス製攪拌機付オートクレーブに酢酸エチル40ml、ヒドロキシエチルビニルエーテル14.7gおよび過酸化ジラウロイル0.55gを仕込み、系内を脱気して窒素ガスで置換した。さらにヘキサフルオロプロピレン(HFP)25gをオートクレーブ中に導入して65℃まで昇温した。オートクレーブ内の温度が65℃に達した時点の圧力は5.4kg/cm²であった。該温度を保持し8時間反応を続け、圧力が3.2kg/cm²に達した時点で加熱をやめ放冷した。室温まで内温が下がった時点で未反応のモノマーを追い出し、オートクレーブを開放して反応液を取り出した。得られた反応液を大過剰のヘキサンに投入し、デカンテーションにより溶剤を除去することにより沈殿したポリマーを取り出した。さらにこのポリマーを少量の酢酸エチルに溶解してヘキサンから2回再沈殿を行うことによって残存モノマーを完全に除去した。乾燥後ポリマー28gを得た。次に該ポリマーの20gをN,N-ジメチルアセトアミド100mlに溶解、氷冷下アクリル酸クロライド11.4gを滴下した後、室温で10時間攪拌した。反応液に酢酸エチルを加え水洗、有機層を抽出後濃縮し、得られたポリマーをヘキサンで再沈殿させることによりパーフルオロオレフィン共重合体(1)を19g得た。得られたポリマーの屈折率は1.421であった。

【0195】

(ゾル液aの調製)

攪拌機、還流冷却器を備えた反応器、メチルエチルケトン120部、アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(KBM5103(商品名);信越化学工業社製)100部、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート3部を加え混合したのち、イオン交換水30部を加え、60℃で4時間反応させたのち、室温まで冷却し、ゾル液aを得た。質量平均分子量は1600であり、オリゴマー成分以上の成分のうち、分子量が1000~20000の成分は100%であった。また、ガスクロマトグラフィー分析から、原料のアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランは全く残存していなかった。

【0196】

(ゾル液 b の調製)

反応後室温まで冷却した後、アセチルアセトン 6 部を添加したこと以外は上記ゾル組成物 a と同様にしてゾル液 b を得た。

【 0 1 9 7 】

(防眩性ハードコート層用塗布液 A の調製)

ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA、日本化薬 (株) 製) 15 g と、トリメチロールプロパン EO 付加トリアクリレート (M-309、大阪有機化学工業 (株) 製) 24 g を混合し、更にメチルイソブチルケトン 10 g、メチルエチルケトン 6 g で希釈した。更に、重合開始剤イルガキュア 184 (チバファインケミカルズ (株)) を 2 g 添加し、混合攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は 1.53 であった。

さらにこの溶液に平均粒径 3.5 μ m の分級強化架橋ポリスチレン粒子 (商品名: SXS-350H、綜研化学 (株) 製) の 30% メチルイソブチルケトン分散液をポリロン分散機にて 10000 rpm で 20 分分散した分散液を 10 g 加え、次いで、平均粒径 5 μ m の分級強化架橋ポリスチレン粒子 (商品名: SXS-500H、綜研化学 (株) 製) の 30% メチルイソブチルケトン分散液をポリロン分散機にて 10000 rpm で 30 分分散した分散液を 13 g 加えた。最後に、オルガノシランのゾル組成物 a を 1.2 g を加え、完成液とした。

上記混合液を孔径 30 μ m のポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液 B を調製した。

【 0 1 9 8 】

(防眩性ハードコート用塗布液 B の調製)

市販ジルコニア含有 UV 硬化型ハードコート液 (デソライト Z7404、JSR 社製、固形分濃度約 61%、固形分中 ZrO₂ 含率約 70%、重合性モノマー、重合開始剤含有) 285 g、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA、日本化薬 (株) 製) 85 g を混合し、更に、メチルイソブチルケトン 60 g、メチルエチルケトン 17 g で希釈した。更に、シランカップリング剤 KBM-5103 (信越化学

(株) 製) 28 g を混合攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は 1.61 であった。

さらにこの溶液に平均粒径 $3.0 \mu\text{m}$ の分級強化架橋 PMMA 粒子 (商品名: MXS-300、綜研化学 (株) 製) の 30% メチルイソブチルケトン分散液をポリトロン分散機にて 10000 rpm で 20 分分散した分散液を 35 g 加え、次いで、平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ のシリカ粒子 (商品名: シーホスタ KE-P150、日本触媒 (株) 製) の 30% メチルエチルケトン分散液をポリトロン分散機にて 10000 rpm で 30 分分散した分散液を 90 g 加え、混合攪拌し、完成液とした。

上記混合液を孔径 $30 \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過して防眩性ハードコート層の塗布液 B を調製した。

【0199】

(防眩性ハードコート用塗布液 C の調製)

上記防眩性ハードコート用塗布液 B において平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ のシリカ粒子の代わりに、平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ の分級強化高架橋 PMMA 粒子 (商品名: MXS-150H、架橋剤エチレングリコールジメタクリレート、架橋剤量 30%、綜研化学 (株) 製) の 30% メチルエチルケトン分散液を 130 g 用いた以外は添加量も含め上記塗布液 B と同様にして、防眩性ハードコート用塗布液 C を作成した。

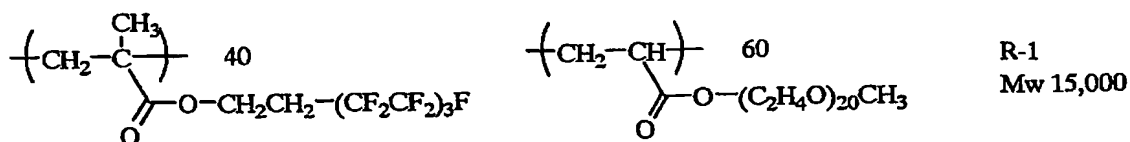
【0200】

(防眩性ハードコート用塗布液 D の調製)

上記防眩性ハードコート用塗布液 B において、フッ素系ポリマー R-1 を 0.1 g 添加した以外は、添加量も含め上記塗布液 B と同様にして、防眩性ハードコート用塗布液 D を作成した。

【0201】

【化 22】



【0202】

(低屈折率層用塗布液Aの調製)

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7228、固形分濃度6%、JSR(株)製)18gにゾル液a 0.4gおよびメチルエチルケトン2g、シクロヘキサノン0.6gを添加、攪拌の後、孔径1 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液Aを調製した。

【0203】

(低屈折率層用塗布液Bの調製)

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7228、固形分濃度6%、JSR(株)製)15g、シリカゾル(シリカ、MEK-ST、平均粒径15nm、固形分濃度30%、日産化学社製)1.4g、ゾル液a 0.4gおよびメチルエチルケトン3g、シクロヘキサノン0.6gを添加、攪拌の後、孔径1 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液Bを調製した。

。

【0204】

(低屈折率層用塗布液Cの調製)

屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7228、固形分濃度6%、JSR(株)製)15g、シリカゾル(シリカ、MEK-STの粒子径違い品、平均粒径45nm、固形分濃度30%、日産化学社製)1.4g、オルガノシランのゾル組成物a 0.4gおよびメチルエチルケトン3g、シクロヘキサノン0.6gを添加、攪拌の後、孔径1 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液Cを調製した。

【0205】

(低屈折率層用塗布液Dの調製)

パーフルオロオレフィン共重合体(1)の15.2g、シリカゾル(シリカ、MEK-STの粒子径違い品、平均粒径45nm、固形分濃度30%、日産化学社製)1.4g、反応性シリコーンX-22-164B(商品名;信越化学工業社製)0.3g、ゾル液a 7.3g、光重合開始剤(イルガキュア907(商品名)、チバガイギー社製)0.76g、メチルエチルケトン301g、シクロヘキサノン9.0

g を添加、攪拌の後、孔径 $5\ \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液 D を調製した。

【0206】

[実施例 1]

(1) 防眩性ハードコート層の塗設

$80\ \mu\text{m}$ の厚さのトリアセチルセルロースフィルム (TAC-TD80U、富士写真フィルム (株) 製) をロール形態で巻き出して、上記の防眩性ハードコート層用塗布液 A を線数 180 本/インチ、深度 $40\ \mu\text{m}$ のグラビアパターンを有する直径 $50\ \text{mm}$ のマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数 30 rpm、搬送速度 10 m/分の条件で塗布し、 60°C で 150 秒乾燥の後、さらに窒素バージ下で $160\ \text{W}/\text{cm}$ の空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度 $400\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $250\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ $4.3\ \mu\text{m}$ の防眩性ハードコート層を形成し、巻き取った。

【0207】

(2) 低屈折率層の塗設

該防眩性ハードコート層を塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出して、上記低屈折率層用塗布液 C または D を線数 180 本/インチ、深度 $40\ \mu\text{m}$ のグラビアパターンを有する直径 $50\ \text{mm}$ のマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数 30 rpm、搬送速度 15 m/分の条件で塗布し、 120°C で 150 秒乾燥の後、更に 140°C で 8 分乾燥させてから窒素バージ下で $240\ \text{W}/\text{cm}$ の空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度 $400\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 、照射量 $900\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射し、厚さ $100\ \text{nm}$ の低屈折率層を形成し、巻き取った。

(反射防止フィルムの鹼化処理)

製膜後、前記試料 1 について、以下の処理を行った。

1. $5\ \text{N}$ の水酸化ナトリウム水溶液を調製し、 55°C に保温した。 $0.01\ \text{N}$ の希硫酸水溶液を調製し、 35°C に保温した。作製した反射防止フィルムを上記の水酸化ナトリウム水溶液に 2 分間浸漬した後、水に浸漬し水酸化ナトリウム水

溶液を十分に洗い流した。次いで、上記の希硫酸水溶液に1分間浸漬した後、水に浸漬し希硫酸水溶液を十分に洗い流した。最後に試料を120℃で十分に乾燥させた。

このようにして、鹼化処理済み反射防止フィルムを作製した。これを実施例1試料1とする。

【0208】

(反射防止膜の評価)

得られたフィルムについて、以下の項目の評価を行った。結果を表1～4に示した。

【0209】

(1) 平均反射率

分光光度計（日本分光（株）製）を用いて、380～780nmの波長領域において、入射角5°における分光反射率を測定した。結果には450～650nmの積分球平均反射率を用いた。

【0210】

(2) スチールウール耐傷性評価

ラビングテスターを用いて、以下の条件でこすりテストをおこなった。

評価環境条件：25℃、60%RH

こすり材：試料と接触するテスターのこすり先端部（1cm×1cm）にスチールウール（（株）日本スチールウール製、グレードNo.0000）を巻いて、動かないようバンド固定した。

移動距離（片道）：13cm、こすり速度：13cm/秒、荷重：500g/cm²、先端部接触面積：1cm×1cm、こすり回数：10往復。

こすり終えた試料の裏側に油性黒インキを塗り、反射光で目視観察して、こすり部分の傷を、以下の基準で評価した。

◎：非常に注意深く見ても、全く傷が見えない。

○：非常に注意深く見ると僅かに弱い傷が見える。

○△：弱い傷が見える。

△：中程度の傷が見える。

△×～×：一目見ただけで分かる傷がある。

【0211】

(3) ベンコット耐傷性評価

ラビングテスターを用いて、以下の条件でこすりテストをおこなった。

評価環境条件：25℃、60%RH

こすり材：試料と接触するテスターのこすり先端部（1cm×1cm）にベンコット（（株）小津産業製）を巻いて、動かないようバンド固定した。

移動距離（片道）：13cm、こすり速度：13cm/秒、荷重：200g/cm²、先端部接触面積：1cm×1cm、こすり回数：100往復。

こすり終えた試料の裏側に油性黒インキを塗り、反射光で目視観察して、こすり部分の傷を、以下の基準で評価した。

◎：非常に注意深く見ても、全く傷が見えない。

○：非常に注意深く見ると僅かに弱い傷が見える。

○△：弱い傷が見える。

△：中程度の傷が見える。

△×～×：一目見ただけで分かる傷がある。

【0212】

(4) 散乱光プロファイルの効果

自動変角光度計GP-5型（（株）村上色彩技術研究所製）を用いて、入射光に対してフィルムを垂直に配置し、全方位に渡って散乱光プロファイルを測定した。このプロファイルより、出射角0°に対する30℃の散乱光強度を求めた。

【0213】

[実施例1試料2～90、a、b、比較例1試料1～19]

表1～表4の記載の通り、実施例1試料1において、防眩性ハードコート層用塗布液（B、C、D）あるいは低屈折率層用塗布液（A、B、D～Z、 $\alpha \sim \mu$ ）に変える以外は、実施例試料1と同様にして作製、評価を行った。結果を表1～4に示した。

ここで、低屈折率層用塗布液F～Z、 $\alpha \sim \mu$ は、厚み、シリカ微粒子の平均粒子径およびその塗布量を下表に記載した通りに変更した以外は低屈折率層用塗布

液CもしくはDと同じである。

なお、防眩性ハードコート層の乾燥後の膜厚は、A液では4.3 μm 、B、C、D液では3.4 μm とした。

【0214】

【表1】

サンプルNo.	防眩性 ハード コート層 塗布液	低屈折率層				性能評価		
		塗布液	厚み (nm)	シリカ粒径 (nm)	シリカ塗布量 (mg/m ²)	スチールウール 耐擦傷性	ペンコット 耐擦傷性	積分反射率 (%)
実施例1試料1	A	C	100	45	50	◎	◎	2.2
実施例1試料2	A	D	100	45	50	◎	◎	2.3
比較例1試料1	A	B	100	15	50	×	×	2.1
比較例1試料2	A	A	100	無し	-	×	×	1.9
実施例1試料3	A	F	100	45	2	△	△	2
実施例1試料4	A	G	100	45	5	○△	○△	2
実施例1試料5	A	H	100	45	10	○	○	2
実施例1試料6	A	I	100	45	30	○	○	2.1
実施例1試料7	A	J	100	45	60	◎	◎	2.2
実施例1試料8	A	K	100	45	80	◎	◎	2.3
実施例1試料9	A	L	100	45	90	◎	◎	2.4
実施例1試料10	A	M	100	45	100	◎	◎	2.4
実施例1試料11	A	N	100	45	120	◎	◎	3.2(NG)
実施例1試料12	A	O	100	45	150	◎	◎	3.5(NG)
比較例1試料3	A	P	100	25	50	△×	△×	2.1
実施例1試料13	A	Q	100	30	50	○△	○△	2.1
実施例1試料14	A	R	100	35	50	○	○	2.1
実施例1試料15	A	S	100	40	50	◎	◎	2.2
実施例1試料16	A	T	100	50	50	◎	◎	2.2
実施例1試料17	A	U	100	60	50	◎	◎	2.2
実施例1試料18	A	V	100	70	50	◎	◎	2.3
実施例1試料19	A	W	100	80	50	◎	◎	2.3
実施例1試料20	A	X	100	90	50	◎	◎	2.4
実施例1試料21	A	Y	100	100	50	◎	◎	2.4
比較例1試料4	A	Z	100	120	50	◎	◎	3.5(NG)
比較例1試料5	A	α	100	150	50	◎	◎	3.8(NG)
比較例1試料6	A	β	110	30	50	△×	△×	2.1
実施例1試料22	A	γ	110	35	50	○△	○△	2.1
実施例1試料23	A	δ	110	45	50	◎	◎	2.2
実施例1試料24	A	ε	100	45	30	◎	◎	2.2
				15	20			

【0215】

【表 2】

サンプルNo.	防眩性 ハード コート層	低屈折率層				性能評価		
		塗布液	厚み (nm)	シリカ粒径 (nm)	シリカ塗布量 (mg/m ²)	スチールウール 耐擦傷性	ベンコット 耐擦傷性	積分反射率 (%)
実施例1試料25	B	C	100	45	50	◎	◎	2
実施例1試料26	B	D	100	45	50	◎	◎	2.1
比較例1試料7	B	B	100	15	50	×	×	1.9
比較例1試料8	B	A	100	無し	-	×	×	1.7
実施例1試料27	B	F	100	45	2	△	△	1.8
実施例1試料28	B	G	100	45	5	○△	○△	1.8
実施例1試料29	B	H	100	45	10	○	○	1.8
実施例1試料30	B	I	100	45	30	○	○	1.9
実施例1試料31	B	J	100	45	60	◎	◎	2
実施例1試料32	B	K	100	45	80	◎	◎	2.1
実施例1試料33	B	L	100	45	90	◎	◎	2.2
実施例1試料34	B	M	100	45	100	◎	◎	2.2
実施例1試料35	B	N	100	45	120	◎	◎	3.0(NG)
実施例1試料36	B	O	100	45	150	◎	◎	3.3(NG)
比較例1試料9	B	P	100	25	50	△×	△×	1.9
実施例1試料37	B	Q	100	30	50	○△	○△	1.9
実施例1試料38	B	R	100	35	50	○	○	1.9
実施例1試料39	B	S	100	40	50	◎	◎	2
実施例1試料40	B	T	100	50	50	◎	◎	2
実施例1試料41	B	U	100	60	50	◎	◎	2
実施例1試料42	B	V	100	70	50	◎	◎	2.1
実施例1試料43	B	W	100	80	50	◎	◎	2.1
実施例1試料44	B	X	100	90	50	◎	◎	2.2
実施例1試料45	B	Y	100	100	50	◎	◎	2.2
比較例1試料10	B	Z	100	120	50	◎	◎	3.3(NG)
比較例1試料11	B	α	100	150	50	◎	◎	3.6(NG)
比較例1試料12	B	β	110	30	50	△×	△×	1.9
実施例1試料46	B	γ	110	35	50	○△	○△	1.9
実施例1試料47	B	δ	110	45	50	◎	◎	2
実施例1試料48	B	E	100	45	30	◎	◎	2
				15	20			

【0216】

【表 3】

サンプルNo.	防眩性 ハード コート層 塗布液	低屈折率層				性能評価		
		塗布液	厚み (nm)	シリカ粒径 (nm)	シリカ塗布量 (mg/m ²)	スチールウール 耐擦傷性	ベンコット 耐擦傷性	積分反射率 (%)
実施例1試料49	C	C	100	45	50	◎	◎	2.1
実施例1試料50	C	D	100	45	50	◎	◎	2.2
比較例1試料13	C	B	100	15	50	×	×	2
比較例1試料14	C	A	100	無し	-	×	×	1.8
実施例1試料51	C	F	100	45	2	△	△	1.9
実施例1試料52	C	G	100	45	5	○△	○△	1.9
実施例1試料53	C	H	100	45	10	○	○	1.9
実施例1試料64	C	I	100	45	30	○	○	2
実施例1試料55	C	J	100	45	60	◎	◎	2.1
実施例1試料56	C	K	100	45	80	◎	◎	2.2
実施例1試料57	C	L	100	45	90	◎	◎	2.3
実施例1試料58	C	M	100	45	100	◎	◎	2.3
実施例1試料59	C	N	100	45	120	◎	◎	3.1(NG)
実施例1試料60	C	O	100	45	150	◎	◎	3.4(NG)
比較例1試料15	C	P	100	25	50	△×	△×	2
実施例1試料61	C	Q	100	30	50	○△	○△	2
実施例1試料62	C	R	100	35	50	○	○	2
実施例1試料63	C	S	100	40	50	◎	◎	2.1
実施例1試料64	C	T	100	50	50	◎	◎	2.1
実施例1試料65	C	U	100	60	50	◎	◎	2.1
実施例1試料66	C	V	100	70	50	◎	◎	2.2
実施例1試料67	C	W	100	80	50	◎	◎	2.2
実施例1試料68	C	X	100	90	50	◎	◎	2.3
実施例1試料69	C	Y	100	100	50	◎	◎	2.3
比較例1試料16	C	Z	100	120	50	◎	◎	3.4(NG)
比較例1試料17	C	α	100	150	50	◎	◎	3.7(NG)
比較例1試料18	C	β	110	30	50	△×	△×	2
実施例1試料70	C	γ	110	35	50	○△	○△	2
実施例1試料71	C	δ	110	45	50	◎	◎	2.1
実施例1試料72	C	ε	100	45	30	◎	◎	2.1
				15	20			

【0217】

【表 4】

サンプルNo.	防眩性 ハード コート層 塗布液	低屈折率						性能評価		
		塗布液	厚み (nm)	シリカ粒径 (nm)	シリカ塗布量 (mg/cm ²)	空隙率 (%)	粒子屈折率	スチールウール 耐擦傷性	ペンコト 耐擦傷性	積分反射率 (%)
実施例1試料73	A	ζ	100	45(中空)	50	10	1.4	◎	◎	1.9
実施例1試料74	A	η	100	45(中空)	50	36	1.3	◎	◎	1.8
実施例1試料75	A	θ	100	45(中空)	50	56	1.2	○	○	1.7
実施例1試料a	A	ι	100	45(中空)	50	65	1.15	△	△	1.6
実施例1試料76	A	κ	100	45(中空)	30	10	1.4	◎	◎	1.8
				15(中空)	20	—	1.4			
実施例1試料77	A	λ	100	45(中空)	30	36	1.3	◎	◎	1.7
				15(中空)	20	—	1.3			
実施例1試料78	A	μ	100	45(中空)	30	56	1.2	○	○	1.6
				15(中空)	20	—	1.2			
実施例1試料79	B	ζ	100	45(中空)	50	10	1.4	◎	◎	1.8
実施例1試料80	B	η	100	45(中空)	50	36	1.3	◎	◎	1.7
実施例1試料81	B	θ	100	45(中空)	50	56	1.2	○	○	1.6
実施例1試料b	B	ι	100	45(中空)	50	65	1.15	△	△	1.5
実施例1試料82	B	κ	100	45(中空)	30	10	1.4	◎	◎	1.7
				15(中空)	20	—	1.4			
実施例1試料83	B	λ	100	45(中空)	30	36	1.3	◎	◎	1.6
				15(中空)	20	—	1.3			
実施例1試料84	B	μ	100	45(中空)	30	56	1.2	○	○	1.5
				15(中空)	20	—	1.2			
実施例1試料85	C	ζ	100	45(中空)	50	10	1.4	◎	◎	1.9
実施例1試料86	C	η	100	45(中空)	50	36	1.3	◎	◎	1.8
実施例1試料87	C	θ	100	45(中空)	50	56	1.2	○	○	1.7
比較例1試料19	O	ι	100	45(中空)	50	65	1.15	△×	△×	1.6
実施例1試料88	C	κ	100	45(中空)	30	10	1.4	◎	◎	1.8
				15(中空)	20	—	1.4			
実施例1試料89	C	λ	100	45(中空)	30	36	1.3	◎	◎	1.7
				15(中空)	20	—	1.3			
実施例1試料89	C	μ	100	45(中空)	30	56	1.2	○	○	1.6
				15(中空)	20	—	1.2			

【0218】

表1～表4に示される結果より、以下のことが明らかである。

本発明で規定される平均粒径のシリカ微粒子を低屈折率層中に含有させることにより含フッ素ポリマーからなる低屈折率層でありながら、優れた耐擦傷性が得られ、低い反射率を備えた反射防止フィルムが得られる。

また、小サイズの粒径のシリカ微粒子を併用することにより耐擦傷性が更に向上する。

また、シリカ微粒子を中空のシリカ微粒子に置き換えることにより、シリカ微粒子自体の屈折率を低減できるため、反射率の更なる低減を図ることができ、優れた反射防止フィルムが得られる。

【0219】

実施例1試料25～48、79～84において、防眩性ハードコート層塗布液Bの代わりに塗布液Dを用いて、支持体の搬送速度20m/minにして高速塗

布を行ったが、塗布面状良く塗布でき、性能も良好であった。

また低屈折率層塗布液に使用しているオルガノシランのゾル液aの代わりにbを使用したところ、塗布液の経時安定性が良くなり、連続塗布に対する適性が高くなった。

また低屈折率層塗布液Dにジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）10 gを添加して、同様に塗布したところ、耐擦傷性が著しく向上した。

【0220】

〔実施例2〕

（ハードコート層用塗布液の調製）

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）315.0 gに、シリカ微粒子のメチルエチルケトン分散液（MEK-ST、固形分濃度30質量%、日産化学（株）製）450.0 g、メチルエチルケトン15.0 g、シクロヘキサノン220.0 g及び光重合開始剤（イルガキュア907、日本チバガイギー（株）製）16.0 gを添加して攪拌した。孔径0.4 μ mのポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層用の塗布液を調製した。

【0221】

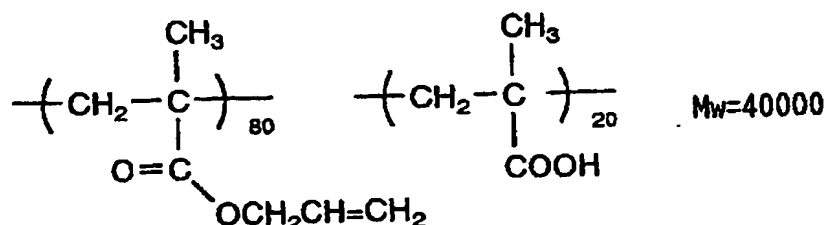
（二酸化チタン微粒子分散液の調製）

二酸化チタン微粒子としては、コバルトを含有し、かつ水酸化アルミニウムと水酸化ジルコニウムを用いて表面処理を施した二酸化チタン微粒子（MPT-129、石原産業（株）製）を使用した。

この粒子257.1 gに、下記分散剤38.6 g、およびシクロヘキサノン704.3 gを添加してダイノミルにより分散し、質量平均径70 nmの二酸化チタン分散液を調製した。

【0222】

【化23】



【0223】

(中屈折率層用塗布液の調製)

上記の二酸化チタン分散液 88.9 g に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA) 58.4 g、光重合開始剤 (イルガキュア 907) 3.1 g、光増感剤 (カヤキュア-DETX、日本化薬 (株) 製) 1.1 g、メチルエチルケトン 482.4 g およびシクロヘキサノン 1869.8 g を添加して攪拌した。十分に攪拌ののち、孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して中屈折率層用塗布液を調製した。

【0224】

(高屈折率層用塗布液の調製)

上記の二酸化チタン分散液 586.8 g に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (DPHA、日本化薬 (株) 製) 47.9 g、光重合開始剤 (イルガキュア 907、日本チバガイギー (株) 製) 4.0 g、光増感剤 (カヤキュア-DETX、日本化薬 (株) 製) 1.3 g、メチルエチルケトン 455.8 g、およびシクロヘキサノン 1427.8 g を添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液を調製した。

【0225】

(低屈折率層用塗布液アの調製)

屈折率 1.42 の熱架橋性含フッ素ポリマー (TN-079、固形分濃度 10 %、JSR (株) 製) 10.8 g にゾル液 a 0.4 g およびメチルイソブチルケトン 2 g、シクロヘキサノン 0.6 g を添加、攪拌の後、孔径 1 μm のポリプロ

ピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液アを調製した。

【0226】

(低屈折率層用塗布液イの調製)

屈折率 1.42 の熱架橋性含フッ素ポリマー (TN-079、固形分濃度 10 %、JSR (株) 製) 9 g、シリカゾル (シリカ、MEK-ST、平均粒径 15 nm、固形分濃度 30 %、日産化学社製) 1.4 g、ゾル液 a 0.4 g およびメチルイソブチルケトン 3 g、シクロヘキサノ 0.6 g を添加、攪拌の後、孔径 1 μ m のポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液イを調製した。

【0227】

(低屈折率層用塗布液ウの調製)

屈折率 1.42 の熱架橋性含フッ素ポリマー (TN-079、固形分濃度 10 %、JSR (株) 製) 9 g、シリカゾル (シリカ、MEK-ST の粒子径違い品、平均粒径 45 nm、固形分濃度 30 %、日産化学社製) 1.4 g、オルガノシランのゾル組成物 a 0.4 g およびメチルイソブチルケトン 3 g、シクロヘキサノン 0.6 g を添加、攪拌の後、孔径 1 μ m のポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液ウを調製した。

【0228】

(低屈折率層用塗布液エの調製)

パーフルオロオレフィン共重合体 (1) の 15.2 g、シリカゾル (シリカ、MEK-ST の粒子径違い品、平均粒径 45 nm、固形分濃度 30 %、日産化学社製) 1.4 g、反応性シリコーン X-22-164B (商品名；信越化学工業社製) 0.3 g、ゾル液 a 7.3 g、光重合開始剤 (イルガキュア 907 (商品名)、チバガイギー社製) 0.76 g、メチルイソブチルケトン 301 g、シクロヘキサノン 9.0 g を添加、攪拌の後、孔径 5 μ m のポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液エを調製した。

【0229】

(反射防止フィルムの作製)

膜厚 80 μ m のトリアセチルセルロースフィルム (TD-80UF、富士写真

フィルム（株）製）上に、ハードコート層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ3.5μmのハードコート層を形成した。

ハードコート層の上に、中屈折率層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら240W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度550mW/cm²、照射量600mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、中屈折率層（屈折率1.65、膜厚67nm）を形成した。

【0230】

中屈折率層の上に、高屈折率層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100℃で乾燥した後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら240W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度550mW/cm²、照射量600mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、高屈折率層（屈折率1.93、膜厚107nm）を形成した。

【0231】

高屈折率層の上に、低屈折率層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。80℃で乾燥した後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら、160W/cmの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度550mW/cm²、照射量600mJ/cm²の紫外線を照射し、低屈折率層（屈折率1.43、膜厚86nm）を形成した。このようにして、本発明の反射防止フィルム実施例2試料1を作製した。

【0232】

（反射防止膜の評価）

得られたフィルムについて、前記の項目の評価を行った。結果を表5に示した

【0233】

[実施例2試料2～30、比較例2試料1～7]

表5の記載の通り、実施例2試料1において、低屈折率層用塗布液（ア～ウ、オ～ユ）に変える以外は、実施例2試料1と同様にして作製、評価を行った。結果を表5、6に示した。

ここで、低屈折率層用塗布液オ～ユは、厚み、シリカ微粒子の平均粒子径およびその塗布量を下表に記載した通りに変更した以外は同じである。

【0234】

【表5】

サンプルNo.	低屈折率層			スチールウール 耐擦傷性	性能評価		積分反射率 (%)
	塗布液	厚み (nm)	シリカ粒径 (nm)		シリカ塗布量 (mg/m2)	ベンコット 耐擦傷性	
実施例2試料1	エ	86	45	50	◎	◎	0.3
実施例2試料2	ウ	86	45	50	◎	◎	0.35
比較例2試料1	イ	86	15	50	×	×	0.25
比較例2試料2	ア	86	無し	-	×	×	0.2
実施例2試料3	オ	86	45	2	△	△	0.25
実施例2試料4	カ	86	45	5	○△	○△	0.25
実施例2試料5	キ	86	45	10	○	○	0.25
実施例2試料6	ク	86	45	30	○	○	0.3
実施例2試料7	ケ	86	45	60	◎	◎	0.35
実施例2試料8	コ	86	45	80	◎	◎	0.4
実施例2試料9	サ	86	45	90	◎	◎	0.45
実施例2試料10	シ	86	45	100	◎	◎	0.45
実施例2試料11	ス	86	45	120	◎	◎	0.9(NG)
実施例2試料12	セ	86	45	150	◎	◎	1.2(NG)
比較例2試料3	ソ	86	25	50	△×	△×	0.25
実施例2試料13	タ	86	30	50	○△	○△	0.25
実施例2試料14	チ	86	35	50	○	○	0.25
実施例2試料15	ツ	86	40	50	◎	◎	0.3
実施例2試料16	テ	86	50	50	◎	◎	0.3
実施例2試料17	ト	86	60	50	◎	◎	0.3
実施例2試料18	ナ	86	70	50	◎	◎	0.35
実施例2試料19	ニ	86	80	50	◎	◎	0.35
実施例2試料20	ヌ	86	90	50	◎	◎	0.4
実施例2試料21	ネ	86	100	50	◎	◎	0.4
比較例2試料4	ノ	86	120	50	◎	◎	1.2(NG)
比較例2試料5	ハ	86	150	50	◎	◎	1.5(NG)
比較例2試料6	ヒ	91	30	50	△×	△×	0.25
実施例2試料22	フ	91	35	50	○△	○△	0.25
実施例2試料23	ヘ	91	45	50	◎	◎	0.3
実施例2試料24	ホ	86	45	30	◎	◎	0.3
			15	20			

【0235】

【表 6】

サンプルNo.	低屈折率層					性能評価		
	塗布液	厚み (nm)	シリカ粒径 (nm)	シリカ塗布量 (mg/m ²)	空隙率 (%)	粒子屈折率	スチールウール 耐擦傷性	ベンコット 耐擦傷性
実施例2試料25	マ	86	45(中空)	50	10	1.4	◎	◎
実施例2試料26	ミ	86	45(中空)	50	38	1.3	◎	◎
実施例2試料27	ム	86	45(中空)	50	56	1.2	○	○
比較例2試料7	メ	86	45(中空)	50	85	1.15	△×	△×
実施例2試料28	モ	86	45(中空)	30	10	1.4	◎	◎
			15(中空)	20	-	1.4		
実施例2試料29	ヤ	86	45(中空)	30	38	1.3	◎	◎
			15(中空)	20	-	1.3		
実施例2試料30	ユ	86	45(中空)	30	56	1.2	○	○
			15(中空)	20	-	1.2		

【0236】

表5、6に示される結果より、以下のことが明らかである。

本発明で規定される平均粒径のシリカ微粒子を低屈折率層中に含有させることにより含フッ素ポリマーからなる低屈折率層でありながら、優れた耐擦傷性が得られ、反射防止性能に非常に優れた反射防止フィルムが得られる。

また、小サイズの粒径のシリカ微粒子を併用することにより耐擦傷性が更に向上する。

また、シリカ微粒子を中空のシリカ微粒子に置き換えることにより、シリカ微粒子自体の屈折率を低減できるため、反射率の更なる低減を図ることができ、より反射防止性能に優れた反射防止フィルムが得られる。

【0237】

【実施例3】

PVAフィルムをヨウ素2.0g/l、ヨウ化カリウム4.0g/lの水溶液に25℃にて240秒浸漬し、さらにホウ酸10g/lの水溶液に25℃にて60秒浸漬後、特開2002-86554号公報に記載の図2の形態のテンター延伸機に導入し、5.3倍に延伸し、テンターを延伸方向に対し図2の如く屈曲させ、以降幅を一定に保った。80℃雰囲気乾燥させた後テンターから離脱した。左右のテンタークリップの搬送速度差は、0.05%未満であり、導入されるフィルムの中心線と次工程に送られるフィルムの中心線のなす角は、46°であった。ここで|L1-L2|は0.7m、Wは0.7mであり、|L1-L2|=Wの関係にあった。テンター出口における実質延伸方向Ax-Cxは、次工程へ送られるフィルムの中心線22に対し45°傾斜していた。テンター出口にお

けるシワ、フィルム変形は観察されなかった。

さらに、PVA（株）クラレ製PVA-117H）3%水溶液を接着剤としてケン化処理した富士写真フィルム（株）製フジタック（セルローストリアセテート、レターデーション値3.0nm）と貼り合わせ、さらに80℃で乾燥して有効幅650mmの偏光板を得た。得られた偏光板の吸収軸方向は、長手方向に対し45°傾斜していた。この偏光板の550nmにおける透過率は43.7%、偏光度は99.97%であった。さらに図2の如く310×233mmサイズに裁断したところ、91.5%の面積効率で辺に対し45°吸収軸が傾斜した偏光板を得た。

次に、実施例1、2試料（鹸化処理済み）フィルムを上記偏光板と貼り合わせて防眩性反射防止付き偏光板を作製した。この偏光板を用いて反射防止層を最表層に配置した液晶表示装置を作製したところ、外光の映り込みがないために優れたコントラストが得られ、防眩性により反射像が目立たず優れた視認性を有していた。

【0238】

〔実施例4〕

1.5規定、55℃のNaOH水溶液中に2分間浸漬したあと中和、水洗した、80μmの厚さのトリアセチルセルロースフィルム（TAC-TD80U、富士写真フィルム（株）製）と、実施例1、2試料1の裏面鹸化済みトリアセチルセルロースフィルムに、ポリビニルアルコールにヨウ素を吸着させ、延伸して作製した偏光子の両面を接着、保護して偏光板を作製した。このようにして作製した偏光板を、反射防止膜側が最表面となるように透過型TN液晶表示装置搭載のノートパソコンの液晶表示装置（偏光選択層を有する偏光分離フィルムである住友3M（株）製のD-BEFをバックライトと液晶セルとの間に有する）の視認側の偏光板と貼り代えたところ、背景の映りこみが極めて少なく、表示品位の非常に高い表示装置が得られた。

【0239】

〔実施例5〕

実施例1、2試料を貼りつけた透過型TN液晶セルの視認側の偏光板の液晶セ

ル側の保護フィルム、およびバックライト側の偏光板の液晶セル側の保護フィルムとして、ディスコティック構造単位の円盤面が透明支持体面に対して傾いており、且つ該ディスコティック構造単位の円盤面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向において変化している光学補償層を有する視野角拡大フィルム（ワイドビューフィルム SA-12B、富士写真フィルム（株）製）を用いたところ、明室でのコントラストに優れ、且つ上下左右の視野角が非常に広く、極めて視認性に優れ、表示品位の高い液晶表示装置が得られた。また、実施例 1 試料 25～72、79～90（防眩性ハードコート液 B、C）は、出射角 0° に対する 30° の散乱光強度が 0.06% であり、この光拡散性により、特に下方向の視野角アップ、左右方向の黄色味が改善され、非常に良好な液晶表示装置であった。比較として、該防眩性ハードコート液 B から、架橋 PMMA 粒子、シリカ粒子を除去した以外、全く実施例 1 試料 25～48、79～84 試料と同じく作製したフィルムでは、出射角 0° に対する 30° の散乱光強度が実質 0% であり、下方向視野角アップ、黄色味改善効果は全く得られなかった。

【0240】

【実施例 6】

実施例 1、2 試料を、有機 EL 表示装置の表面のガラス板に粘着剤を介して貼り合わせたところ、ガラス表面での反射が抑えられ、視認性の高い表示装置が得られた。

【0241】

【実施例 7】

実施例 1、2 試料を用いて、片面反射防止フィルム付き偏光板を作製し、偏光板の反射防止膜を有している側の反対面に $\lambda/4$ 板を張り合わせ、有機 EL 表示装置の表面のガラス板に貼り付けたところ、表面反射および、表面ガラスの内部からの反射がカットされ、極めて視認性の高い表示が得られた。

【0242】

【発明の効果】

本発明の反射防止フィルムは、十分な反射防止性を有しながら耐傷性に優れている。更に、本発明の反射防止フィルムを備えたディスプレイ装置及び本発明の

反射防止フィルムを用いた偏光板を備えたディスプレイ装置は、外光の映り込みや背景の映りこみが少なく、極めて視認性が高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】 (a) および (b) は、防眩性反射防止フィルムの層構成を示す断面模式図である。

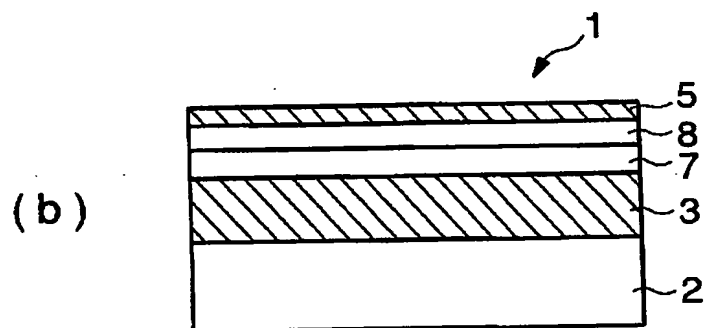
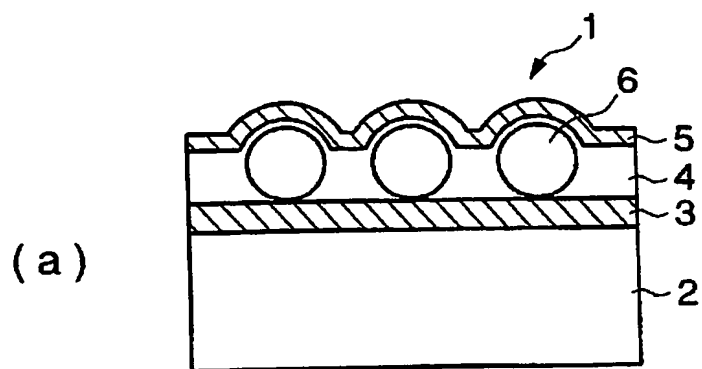
【符号の説明】

- 1 反射防止フィルム
- 2 透明支持体
- 3 ハードコート層
- 4 防眩性ハードコート層
- 5 低屈折率層
- 6 マット粒子
- 7 中屈折率層
- 8 高屈折率層

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分な反射防止性を有しながら耐傷性の向上した反射防止フィルム、この反射防止フィルムを用いた偏光板及びディスプレイ装置を提供する。

【解決手段】 透明支持体上に含フッ素ポリマーを含有する低屈折率層を最外層に有し、該低屈折率層中に、平均粒径が該低屈折率層の厚みの30%以上100%以下にある無機微粒子が少なくとも一種含有されている反射防止フィルム、この反射防止フィルムが偏光板における偏光子の2枚の保護フィルムのうち的一方に用いられている偏光板、そして上記反射防止フィルムまたは偏光板がディスプレイの最表面に用いられている画像表示装置。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2003-122686
受付番号 50300705187
書類名 特許願
担当官 第一担当上席 0090
作成日 平成15年 5月 1日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000005201
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 210 番地
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

申請人
【識別番号】 100105647
【住所又は居所】 東京都港区赤坂一丁目 12 番 32 号 アーク森ビ
ル 28 階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】 小栗 昌平

【選任した代理人】

【識別番号】 100105474
【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビ
ル 28 階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】 本多 弘徳

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589
【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビ
ル 28 階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】 市川 利光

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107
【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビ
ル 28 階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】 高松 猛

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343
【住所又は居所】 東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビ
ル 28 階 栄光特許事務所

次頁有

認定・付加情報（続き）

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

次頁無

特願 2003-122686

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005201]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月14日

新規登録

神奈川県南足柄市中沼210番地

富士写真フイルム株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.